



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS  
SEDIMENTOS DO SOLO DO MANGUEZAL E DINÂMICA DE  
NUTRIENTES NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E INTERSTICIAIS NO  
MÉDIO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA EM IGUAÍBA – PAÇO DO  
LUMIAR (MA)**

**NESTOR EVERTON MENDES FILHO**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS  
DO SOLO DO MANGUEZAL E DINÂMICA DE NUTRIENTES NAS ÁGUAS  
SUPERFICIAIS E INTERSTICIAIS NO MÉDIO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA  
EM IGUAÍBA – PAÇO DO LUMIAR (MA)

*Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal da  
Paraíba como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Doutor em  
Química Analítica*

*Orientadores: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra  
Prof. Dr. José Régis Botelho*

M538c Mendes Filho, Nestor Everton

Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) / Nestor Everton Mendes Filho. – João Pessoa, 2009.

162f. : il.

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

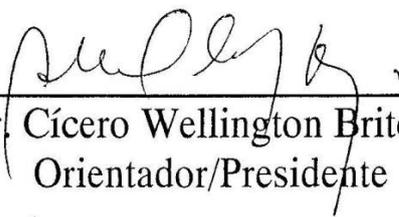
1. Química Analítica – Meio Ambiente. 2. Nutrientes inorgânicos. 3. Matéria orgânica. 4. Sedimento

UFPB/BC

CDU: 543:504(043)

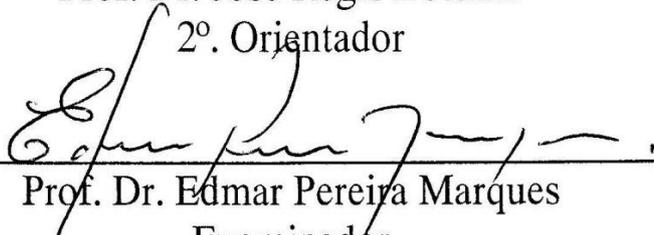
**Caracterização Química da Matéria Orgânica nos Sedimentos do Solo do Manguezal e Dinâmica de Nutrientes nas Águas Superficiais e Intersticiais no Médio Estuário do Rio Paciência em Iguaiába – Paço do Lumiar(MA).**

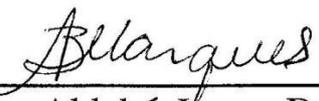
Aprovada pela banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra  
Orientador/Presidente

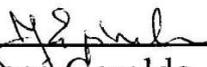


\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Regis Botelho  
2º. Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edmar Pereira Marques  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques  
Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Examinador

*"O êxito nunca é uma dádiva, mas uma conquista".*

*"A paciência é uma grande companheira da sabedoria".*

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus queridos pais Nestor Everton Mendes e Maria Natividade Ribeiro Mendes (in memorian) pela boa educação e aos meus queridos irmãos Jairo, José, Angélica, Salvadora, Rosário, Raimundo e Gardênia, pela convivência equilibrada e união.*

## **Agradecimentos**

*À Universidade Federal do Maranhão – UFMA, pela liberação, decidida pelos colegas professores do Departamento de Tecnologia Química em Assembléia Geral de julho de 2005.*

*Aos colegas professores (efetivos e/ou substitutos) que assumiram parte das minhas funções, sobretudo ministrando as disciplinas que sempre estiveram sob a minha responsabilidade.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Química vinculado ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba-UFPB, pelo apoio e oportunidade dada para a realização deste trabalho.*

*À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA pela concessão de uma Bolsa de Estudos no primeiro ano do Curso.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES, pela concessão de uma Bolsa de Estudos nos três últimos anos do Curso.*

*Ao Professor Dr. Antônio Gouveia de Souza, pela iniciativa em tornar possível o convênio UFPB-UFMA, ampliando novas temáticas na pós-graduação em Química em nível de Doutorado.*

*Aos professores, Prof. Dr. José Regis Botelho – UFPB e Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra – UFMA, meus orientadores, pela inestimável orientação e apoio prestados durante o desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos professores, Prof. Dr. Odilon Teixeira de Melo, Prof. Dr. Paulo Roberto Saraiva Cavalcante e Prof. Dr. Ricardo Barbieri, dirigentes dos Laboratórios de Oceanografia, Geoquímica e Limnologia do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde – UFMA, por me concederem inteiro acesso aos referidos laboratórios durante todo o tempo que precisei.*

*A todos os técnicos dos laboratórios citados acima, pela ajuda e bom convívio, em especial a José Henrique Cordeiro, Francisca Amaya Castilho, Paulo César Melo e Geraldino Santos.*

*Aos alunos do Curso de Química, Anderson Lima e Carlos Fernandes, ao aluno do Curso de Ciências Aquáticas, Paulo Victor, ao barqueiro, Sr. Domingos, e novamente ao Prof. Odilon Melo, pela valiosa colaboração nos trabalhos de coleta de campo.*

*Aos colegas Anderson de Jesus Lima e Wendell Mesquita Costa, por me auxiliarem nos trabalhos de informática.*

*A todos os professores da UFPB e da UFMA que ministraram as disciplinas durante o Curso e aos funcionários da Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química da UFPB, meus sinceros agradecimentos.*

*Aos meus colegas (professores) de Departamento na UFMA, que sempre me incentivaram, em especial a João Mouchrek, Adenilde Nascimento, Victor Mouchrek e Arão Filho, e ao colega e amigo da área de Química de Alimentos, André Gustavo Martins.*

*A todos os colegas do Curso de Pós-Graduação em Química da UFPB, com quem convivi esses anos, em especial a Alberto Chaves, Ana Fernanda, Anne, Antonio Francisco Vasconcelos, Antonio Araújo, Arquimedes, Breno, Carlos Cristiano, Geuza, Hermenson, Janyeid, Jemmla, Jethânia, Joelkson, Kiany, Lorena, Luzenir, Márcia, Manacés, Manoel Dantas, Raul, Roberlúcia, Silvio Marinho e Vera Lúcia Neves.*

**TÍTULO:** CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DO SOLO DO MANGUEZAL E DINÂMICA DE NUTRIENTES INORGÂNICOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E INTERSTICIAIS DO MÉDIO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA EM IGUAÍBA – PAÇO DO LUMIAR (MA).

**Autor:** Nestor Everton Mendes Filho

**Orientadores:** Cícero Wellington Brito Bezerra  
José Regis Botelho

**Palavras chave:** estuário, manguezais, nutrientes inorgânicos dissolvidos, águas superficiais, águas intersticiais, sedimentos, traçadores naturais, matéria orgânica.

## **RESUMO**

Os manguezais estão amplamente distribuídos em regiões equatoriais costeiras em ambientes de transição entre águas doces e salinas. Nas regiões de macro-marés os manguezais são exportadores de macro-particulados, micro-particulados e de nutrientes inorgânicos dissolvidos para os estuários e canais de maré. O objetivo principal deste trabalho numa região de clima tropical, nordeste brasileiro com características amazônicas porção leste do Maranhão, é o de caracterizar um ambiente estuarino – Estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA), por meio da dinâmica de nutrientes inorgânicos dissolvidos nas águas superficiais do estuário e intersticiais do solo do manguezal e da identificação das fontes e origem da matéria orgânica por traçadores naturais (razões molares - C/N e C/P e razões isotópicas –  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) no sedimento. Foram realizadas cinco (5) campanhas de campo durante um ano (fevereiro de 2007 a fevereiro de 2008), que se distribuíram em período seco e período chuvoso, com amostragem de quatro (4) estações de coleta por campanha. A metodologia constou de análises de campo (medidas de pH nas águas superficiais) e de laboratório. Em laboratório foram utilizados métodos titulométricos clássicos, espectrometria do ultravioleta visível e sistema analisador automático de carbono-nitrogênio-

CN interfaceado com um espectrômetro de massa (IRMS). Os resultados mostraram que nas águas superficiais do estuário, os nutrientes inorgânicos dissolvidos – amônio, nitrito e nitrato tiveram comportamento típico de sistema estuarino com valores mais baixos de nitrito explicados pelo consumo de espécies fitoplânctônicas e certas bactérias e de já ter se oxidado a nitrato ou se reduzido a amônio. A variação espaço-temporal relacionando fosfato e silicato nessas águas, mostrou concentrações tímidas de fosfato com acúmulo de silício reativo solúvel (silicato), explicados pela lixiviação, fluxo e refluxo dos sedimentos. A dinâmica oxidadora dessas espécies nitrogenadas nas águas intersticiais revela um ambiente mais redutor, pelas taxas de amônio se encontrar sempre superiores às de nitrito e nitrato. A dinâmica dos nutrientes (fosfatos x silicato) com taxas mais elevadas de silicato nos períodos chuvosos possivelmente devem ter origem na lixiviação de minerais contidos no sedimento do manguezal. As condições ambientais atuais do ecossistema manguezal no estuário estudado ainda favorecem a precipitação de formas férricas e carbonáticas do fósforo, confirmada pelos valores de fósforo inorgânico predominando sobre fósforo orgânico no sedimento. Os traçadores naturais utilizados, razões molares (C/N e C/P) e razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) levaram a identificar que as principais fontes de matéria orgânica no sedimento do manguezal têm origem em parte continental e em parte do próprio manguezal (queda da liteira e de tecidos foliares de plantas superiores).

**TITLE:** CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER IN MANGROVES'SEDIMENTS AND DINAMIC OF THE INORGANIC NUTRIENTS IN SURFACE WATERS AND POREWATERS OF MEDIUM ESTUARY OF PACIÊNCIA RIVER IN IGUAÍBA – PAÇO DO LUMIAR (MA).

**Author:** Nestor Everton Mendes Filho

**Advisors:** Cícero Wellington Brito Bezerra  
José Regis Botelho

**Keywords:** estuary, mangroves, dissolved inorganic nutrients, surface waters, porewaters, sediments, natural tracers, organic matter.

### **ABSTRACT**

The mangroves are widely distributed in coastal equatorial regions in the transitional environments between freshwaters and seawaters. In macro-tidal areas the mangroves are exporters of macro-particle, micro-particle materials and dissolved inorganic nutrients to estuaries and tidal channel. The main aim of this study in the tropical climate region – brasilian northeast with amazonic characteristics – east of Maranhão, is to characterize an estuarine environment – Paciência Estuary in Iguaíba area – Paço do Lumiar – Maranhão through the dynamic of dissolved inorganic nutrients in surface waters and porewaters and of the identification of the source of organic matter through natural tracers in mangrove sediments. Five field campaign were out during one year (February/2007 – February/2008), distributed in dry season and rainy season with sampling from four stations. The methodology consisted of field analysis (pH measuring in surface waters) and laboratorial analysis. In laboratories were utilized classic titrimetric methods, visible-ultraviolet spectrometry and automated analyzer CN connected with mass spectrometer (IRMS). The results showed that in the estuary's surface waters that the dissolved inorganic nutrients: ammonium, nitrite and nitrate had typical behavior of estuarine systems with lower values of nitrite explained by the consumption of phytoplanktonic species and same bacteria and have

already had oxidized for the nitrate or have been reduced for the ammonium. The space-temporal variation relating phosphate and silicate in these waters showed few concentrations of phosphate with accumulation of silicate (soluble reactive silicon), explained by the bleaching and flow of sediments. The oxi-reduced dynamic of these nitrogenated species in the porewaters show an environment more reducer, due to ammonium rates been always greater to the nitrate's and nitrite's and the phosphate x silicate dynamic higher of silicate in the rainy seasons, had origin in the minerals bleaching contained in the mangrove sediments. The current environmental conditions of the mangrove ecosystems in the estuarine study still propite the precipitation of ferrics and carbonatics forms of phosphorus, confirmed by the inorganic phosphorus values predominating over organic phosphorus in sediments. The natural tracers used ratios as with C/N and C/P and also isotopic ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) going to identify that the main sources of organic matter in the mangrove origin (fall of litter and leaf tissue of top plants).

## SUMÁRIO

	p.
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>2</b>
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 <b>Objetivo Geral</b>	4
1.1.2 <b>Objetivos Específicos</b>	4
1.2 REVISÃO DE LITERATURA	5
1.2.1 <b>Definição de estuários</b>	5
1.2.2 <b>Biogeoquímica de nutrientes inorgânicos em estuários</b>	5
1.2.2.1 Espécies nitrogenadas	6
1.2.2.2 Espécies fosfatadas e silicatadas	9
1.2.3 <b>Salinidade</b>	10
1.2.4 <b>Importância do sedimento no ecossistema estuarino</b>	11
1.2.5 <b>Dinâmica do fósforo nas águas costeiras e no sedimento do manguezal</b>	11
1.2.5.1 Dinâmica do fósforo: coluna d'água e coluna sedimentar	11
1.2.5.2 Dinâmica do fósforo no sedimento	13
1.2.6 <b>Matéria orgânica no sedimento do manguezal</b>	14
1.2.6.1 Carbono orgânico e nitrogênio orgânico	14
1.2.6.2 Razões isotópicas do carbono e do nitrogênio	14
1.2.7 <b>Processos físico-químicos, biológicos e geoquímicos ocorrentes no manguezal.</b>	15

<b>CAPÍTULO 2</b>	16
<b>2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	17
2.1 ÁREA DE ESTUDO	17
2.1.1 <b>Localização e acesso</b>	17
2.1.2 <b>Aspectos fisiográficos</b>	20
2.1.2.1 Clima e hidrodinâmica	20
2.1.2.2 Hidrografia	20
2.1.2.3 Geomorfologia	21
2.1.2.4 Vegetação	21
2.2 TRABALHO DE CAMPO	21
2.3 TRABALHO DE LABORATÓRIO	22
2.3.1 <b>Tratamento das amostras de sedimento</b>	23
2.3.2 <b>Tratamento das amostras das águas intersticiais</b>	23
2.4 RESUMO DOS MÉTODOS ADOTADOS PARA AS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICAS	24
2.4.1 <b>Análises realizadas nas amostras de águas do estuário e águas intersticiais</b>	24
2.4.1.1 Parâmetros físico-químicos	24
2.4.1.2 Parâmetros químicos	25
2.4.2 <b>Análises realizadas nas amostras de sedimento do manguezal</b>	29
2.4.2.1 Fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total	29
2.4.2.2 Carbono orgânico total, nitrogênio orgânico total, e razões isotópicas do carbono e do nitrogênio	31
2.4.2.3 Razões molares carbono/nitrogênio e carbono/fósforo	32
2.4.2.4 pH no sedimento	32

<b>CAPÍTULO 3</b>	34
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	35
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO E INTERSTICIAIS DO SOLO DO MANGUEZAL	35
3.1.1 <b>Salinidade e pH nas águas do estuário</b>	35
3.1.1.1 Salinidade nas águas do estuário	35
3.1.1.2 pH nas águas do estuário	35
3.1.2 <b>Salinidade e pH na águas intersticiais</b>	38
3.1.2.1 Salinidade nas águas intersticiais	38
3.1.2.2 pH nas águas intersticiais	40
3.2 PARÂMETROS QUÍMICOS: NUTRIENTES INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO E INTERSTICIAIS DO SOLO DO MANGUEZAL	43
3.2.1 <b>Amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato nas águas do estuário</b>	44
3.2.1.1 Amônio nas águas do estuário	44
3.2.1.2 Nitrito e nitrato nas águas do estuário	47
3.2.1.3 Ortofosfato e silicato nas águas do estuário	48
3.2.1.4 Correlações entre salinidade e parâmetros químicos nas águas do estuário	53
3.2.2 <b>Amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato nas águas intersticiais</b>	56
3.2.2.1 Amônio nas águas intersticiais	56
3.2.2.2 Nitrito e nitrato nas águas intersticiais	60
3.2.2.3 Fosfato nas águas intersticiais	64
3.2.2.4 Silicato nas águas intersticiais	67
3.2.2.5 Correlações entre salinidade e parâmetros químicos nas águas intersticiais	70
3.3 PARÂMETROS QUÍMICOS (CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO) E pH NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL	73

<b>3.3.1 Fósforo inorgânico e fósforo orgânico no sedimento do manguezal</b>	73
3.3.1.1 Fósforo inorgânico	80
3.3.1.2 Fósforo orgânico	81
<b>3.3.2 Carbono e nitrogênio orgânicos no sedimento do manguezal</b>	84
<b>3.3.3 Diagramas de dispersão</b>	88
<b>3.3.4 pH no sedimento do manguezal</b>	93
<b>3.4 TRAÇADORES NATURAIS NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA A PARTIR DO SEDIMENTO DO MANGUEZAL</b>	97
<b>3.4.1 Razões molares do carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento do manguezal</b>	97
3.4.1.1 Razão molar C/N	97
3.4.1.2 Razão molar C/P	101
<b>3.4.2 Razões isotópicas do carbono (<math>\delta^{13}\text{C}</math>) e do nitrogênio (<math>\delta^{15}\text{N}</math>) no sedimento do manguezal</b>	104
3.4.2.1 Razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )	104
3.4.2.2 Razões isotópicas do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ )	112
<b>3.4.3 Correlações entre <math>\delta^{13}\text{C}</math> e <math>\delta^{15}\text{N}</math></b>	115
<b>3.4.4 Correlações entre % Carbono e % Nitrogênio no sedimento</b>	118
<b>3.4.5 Análises de componentes principais no tratamento dos dados de sedimentos</b>	120
<b>CAPÍTULO 4</b>	124
<b>4 CONCLUSÕES</b>	125
<b>CAPÍTULO 5</b>	128
<b>5 REFERÊNCIAS</b>	129
<b>APÊNDICES</b>	138

## LISTA DE FIGURAS

	p.
<b>Figura 2.1</b> - Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	19
<b>Figura 2.2</b> - Fluxograma de extração das espécies de fósforo pelo método de Williams.....	30
<b>Figura 2.3</b> - Fluxograma das etapas de trabalho realizadas nas amostras de águas e de sedimento no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	33
<b>Figura 3.1</b> - Variação espaço-temporal (três campanhas) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	37
<b>Figura 3.2</b> - Diagramas mostrando valores de salinidade (quatro campanhas) nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	39
<b>Figura 3.3</b> - Diagramas mostrando valores de pH (cinco campanhas) nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	42
<b>Figura 3.4</b> - Variação espaço-temporal do íon amônio nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	45
<b>Figura 3.5</b> - Variação espaço-temporal relacionando nitrato e nitrito nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	47
<b>Figura 3.6</b> - Variação espaço-temporal relacionando silicato e fosfato nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	49
<b>Figura 3.7</b> - Correlações salinidade e parâmetros químicos nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	54

- Figura 3.8** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon amônio nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 58
- Figura 3.9** - Variação espaço-temporal (quatro campanhas) do íon nitrito nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 61
- Figura 3.10** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon nitrato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 63
- Figura 3.11** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon fosfato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 66
- Figura 3.12** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon silicato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 69
- Figura 3.13** - Correlações salinidade e parâmetros químicos nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 72
- Figura 3.14** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 1 (Fev/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 75
- Figura 3.15** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 2 (Mai/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 76
- Figura 3.16** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 3 (Ago/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)..... 77

- Figura 3.17** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 4 (Nov/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 78
- Figura 3.18** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 5 (Fev/2008), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 79
- Figura 3.19** - Percentuais de fósforo inorgânico e orgânico (Estação 1) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 81
- Figura 3.20** - Percentuais de fósforo inorgânico e orgânico (Estações 2, 3 e 4) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 82
- Figura 3.21** - Distribuição vertical do carbono orgânico total (cinco campanhas) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência - Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 85
- Figura 3.22** - Distribuição vertical do nitrogênio total (cinco campanhas) no manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA)..... 86
- Figura 3.23** - Correlação fósforo orgânico e fósforo inorgânico versus carbono orgânico (campanhas 1 e 2) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, significam áreas 1, 2 e 3..... 90
- Figura 3.24** - Correlação fósforos orgânico e inorgânico versus carbono orgânico (campanha 3) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiába – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>, significam áreas 1, 2, 3 e 4..... 91

- Figura 3.25** - Correlação fósforos orgânico e inorgânico versus carbono orgânico (campanhas 4 e 5) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, significam áreas 1 e 2..... 92
- Figura 3.26** - Distribuição vertical do pH (cinco campanhas) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA)..... 96
- Figura 3.27** - Distribuição vertical da razão molar C/N (por estação) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA)..... 99
- Figura 3.28** - Distribuição vertical da razão molar C/P (por estação) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA)..... 103
- Figura 3.29** - Valores de <sup>13</sup>C em alguns compartimentos terrestres e aquáticos incluindo sedimentos..... 105
- Figura 3.30** - Diagramas de razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA)..... 107
- Figura 3.31** - Faixa de variações para razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$ ) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência e de manguezais de outras regiões..... 110
- Figura 3.32** - Correlações C/N versus  $\delta^{13}\text{C}$  no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência indicando matéria orgânica de domínio terrestre..... 111
- Figura 3.33** - Diagramas de razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA)..... 114
- Figura 3.34** - Correlações entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (Estações 1 e 2) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> significam áreas 1 e 2..... 116

- Figura 3.35** - Correlação entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (Estações 3 e 4) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> significam áreas 1 e 2..... 117
- Figura 3.36** - Diagrama geral mostrando todas as correlações entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  nas quatro estações no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). Sup = superfície; Mei = meio e Fun = fundo. Os números 1, 2, 3 e 4 significam as estações..... 118
- Figura 3.37** - Correlações %C e %N no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar..... 119
- Figura 3.38** - Gráfico de scores com duas classes cujos dados foram resultados de %C, %N, C/N, PO, PI, PT e pH no sedimento..... 121
- Figura 3.39** - Gráfico de scores com quatro classes cujos dados foram resultados de % C, % N, C/N, PO, PI, PT e pH no sedimento..... 122
- Figura 3.40** - Gráfico de loadings com todas as variáveis presentes no sedimento que entraram na análise de componentes principais..... 122
- Figura 3.41** - Gráfico de variância dos dados em função do número de componentes principais..... 123

## LISTA DE TABELAS

	p.
<b>Tabela 2.1</b> - Limites de detecção dos parâmetros estudados nas águas.....	29
<b>Tabela 3.1</b> - Parâmetros físico-químicos (salinidade e pH) em águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba - Paço do Lumiar (MA). Amostragem: três campanhas.....	35
<b>Tabela 3.2</b> - Valores de salinidade (quatro campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	38
<b>Tabela 3.3</b> - Valores de pH (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	41
<b>Tabela 3.4</b> - Nutrientes inorgânicos dissolvidos (concentrações em $\mu\text{M}$ ) em águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) – Amostragem: três campanhas.....	44
<b>Tabela 3.5</b> - Valores de amônio em $\mu\text{M}$ em águas de diferentes sistemas estuarinos.....	46
<b>Tabela 3.6</b> - Valores de nitrato em $\mu\text{M}$ em águas de diferentes sistemas estuarinos.....	48
<b>Tabela 3.7</b> - Valores de fósforo reativo solúvel (fosfato) em $\mu\text{M}$ em águas de diferentes sistemas estuarinos.....	50
<b>Tabela 3.8</b> - Valores das concentrações em mg/L dos parâmetros químicos nas águas do estuário do Rio Paciência e parâmetros químicos padronizados pelo CONAMA.....	51
<b>Tabela 3.9</b> - Valores de silício reativo solúvel (silicato) em $\mu\text{M}$ em águas de diferentes sistemas estuarinos.....	52
<b>Tabela 3.10</b> - Valores de amônio (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	57

<b>Tabela 3.11</b> - Valores de amônio em $\mu\text{M}$ para águas intersticiais de sedimentos de manguezal em diferentes sistemas estuarinos.....	59
<b>Tabela 3.12</b> - Valores de nitrito (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	60
<b>Tabela 3.13</b> - Valores de nitrato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	62
<b>Tabela 3.14</b> - Valores de fosfato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	64
<b>Tabela 3.15</b> - Valores de fosfato em $\mu\text{M}$ para águas intersticiais de sedimentos em diferentes sistemas estuarinos.....	65
<b>Tabela 3.16</b> - Valores de silicato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	68
<b>Tabela 3.17</b> - Concentrações de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos de manguezais e canais de maré em diferentes sistemas estuarinos.....	83
<b>Tabela 3.18</b> - Valores de pH no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	95
<b>Tabela 3.19</b> - Origem da matéria orgânica em sedimentos estuarinos e de manguezais a partir dos valores da razão molar C/P.....	102
<b>Tabela 3.20</b> - Razões isotópicas do carbono e do nitrogênio no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).....	106

<b>Tabela 3.21</b> - Valores de razões isotópicas do carbono $\delta^{13}\text{C}$ (‰) em sedimentos estuarinos e de manguezais de diferentes regiões e do manguezal em estudo.....	109
<b>Tabela 3.22</b> - Valores de razões isotópicas do nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$ (‰) em diferentes tipos de solos e sedimentos de manguezal.....	113

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUÇÃO

O Estado do Maranhão possui quase metade dos manguezais do Brasil com uma área equivalente a 4800 km<sup>2</sup> (próximo de 45 % do total nacional), estruturalmente mais complexos em uma região de macro-marés onde a amplitude pode atingir 7 metros. Esses manguezais são encontrados ao longo dos 640 km da costa maranhense, exceto na área do Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses, onde os mesmos foram soterrados pelo transporte eólico de areia (MELO, 1998).

Os manguezais estão amplamente distribuídos em regiões equatoriais costeiras, em ambientes transicionais entre águas doces e salinas. Esses ecossistemas figuram entre os mais produtivos da superfície do globo terrestre, uma vez que pela natureza de seus componentes, são encontrados seres vivos representantes de todos os elos da cadeia alimentar (OLIVEIRA *et al*, 2003).

Esses tipos de ecossistemas, entretanto, estão sendo constantemente agredidos por várias atividades antrópicas, entre as quais se destacam: desenvolvimento urbano desordenado, construção de rodovias, projetos imobiliários, indústrias e o próprio turismo. Essas ações têm contribuído para o aumento na quantidade de efluentes urbanos e industriais, assim como no incremento da quantidade de lixo sólido, sem o melhoramento do sistema de saneamento.

Como consequência imediata desses fatos registra-se o aumento da matéria orgânica e a liberação de uma série de elementos tóxicos diretamente nessas regiões, além do que a sedimentação excessiva nos manguezais é causa de obstrução na troca de água e nutrientes dentro do substrato e entre o substrato e a água intersticial. Quando essa troca for totalmente bloqueada a morte dos manguezais ocorrerá em pouco tempo.

Os manguezais, principalmente nas regiões de macro-marés, são exportadores de macro-particulados, micro-particulados e de nutrientes inorgânicos dissolvidos (DITTMAR *et al*, 2001). O transporte de material dessa vegetação para a região costeira se dá indiretamente através dos sistemas estuarinos ou diretamente dos canais de marés existentes no litoral do Maranhão. Diferentes fatores podem favorecer esse transporte do continente para as águas costeiras, entre os quais: a amplitude de maré, a descarga fluvial e a precipitação pluviométrica. Os manguezais da região norte do Brasil podem exportar matéria orgânica em quantidades equivalentes aos rios existentes nessa região (DITTMAR *et al*, 2001).

Os diferentes condicionantes climáticos (pluviometria, temperatura, etc) e morfológicos que ocorrem nas áreas de manguezais, explicam o progressivo e contínuo desenvolvimento dos sedimentos e suas diferenciações e estas dependem intimamente do regime hídrico, da composição da água de subsuperfície e da periodicidade de inundação, o que é também influenciado pela morfologia. Assim, as transformações físicas (perda em água, aeração, oxidação, estruturação), químicas (perda da salinidade, dessaturação, lixiviação) e geoquímicas (evolução das formas do ferro) dos sedimentos, acontecem simultaneamente, o que é lógico na natureza (TURENNE, 1997).

Em regiões costeiras, os estuários estão entre os ambientes mais férteis, sendo considerados como a principal zona de deposição de material em suspensão, oriundos da produção primária ou de fontes continentais minerais ou antrópicas (ETCHEBER *et al*, 1999). A composição da matéria orgânica em estuários compreende um espectro de material dissolvido, coloidal e particulado, introduzido no sistema por variadas fontes (THORNTON *et al*, 1994).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é o de caracterizar um ambiente estuarino (estuário médio do rio Paciência), por meio dos níveis de nutrientes inorgânicos dissolvidos nas águas superficiais do estuário e águas intersticiais do solo do manguezal, e da identificação das fontes de matéria orgânica no sedimento do manguezal por meio de traçadores naturais.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Para especificar mais o presente estudo, foram delimitados os seguintes objetivos:

- a) Determinar as concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos (amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato) e valores de parâmetros físico-químicos (salinidade e pH) nas águas intersticiais do solo do manguezal e superficiais do estuário;
- b) Identificar os principais fatores que atuam nos processos de retenção e liberação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos no ambiente estuarino;
- c) Comparar valores de parâmetros químicos das águas do estuário com limites padrão estabelecidos por órgãos legislativos, para conhecimento das condições de qualidade dessas águas em diferentes usos;
- d) Avaliar os processos geoquímicos envolvendo taxas de carbono, nitrogênio e fósforo para investigar o papel da coluna sedimentar nas alterações da composição das águas intersticiais e superficiais;
- e) Utilizar traçadores naturais (razões elementares e isotópicas) entre carbono, nitrogênio e fósforo para identificação das fontes e diagênese da matéria orgânica.

## 1.2 REVISÃO DE LITERATURA

### 1.2.1 Definição de estuários

O termo estuário provém do latim *aestus*, significando calor, fervura ou maré. O adjetivo *aestuarium*, especificamente quer dizer *tidal* ou relativo à maré. A definição mais clássica de estuário é aquela que diz: “estuário é um corpo costeiro, semi-fechado, o qual tem livre comunicação com o mar aberto e dentro do qual a água do mar é mensuravelmente diluída com água doce proveniente da bacia de drenagem” (CAMERON *et al*, 1963; PRITCHARD, 1967).

Outras definições de estuários adotadas estão baseadas na geomorfologia, comportamento dinâmico em termos de mistura e circulação de massas d’água e estratificação (camadas de água doce e salgada, mudança vertical de salinidade e variação de marés). Uma definição atualizada se encontra em Fairbridge (1980): Estuário é uma entrada do mar sobre o vale do rio estendendo-se ao seu limite superior durante a subida da maré, dividindo-se em três partes: estuário inferior: parte marinha em comunicação com o mar aberto; estuário intermediário: sujeito a forte mistura de água doce com água salgada e estuário superior ou fluvial: caracterizado pela água doce, mas sujeito diariamente à ação das marés. Os limites entre estes setores são variáveis e sujeitos às flutuações da descarga fluvial (MELO, 1998).

### 1.2.2 Biogeoquímica de nutrientes inorgânicos em estuários

Os estuários, considerados como porta de entrada dos nutrientes no ambiente marinho, são áreas que sofrem estresse por parte dos inúmeros fatores que interferem em suas variáveis abióticas e bióticas (DAY-JR *et al*, 1989). As variáveis climáticas atuam em toda a configuração das bacias hidrográficas onde se encontra uma área estuarina. As variações dessa configuração refletem nas proporções de material em suspensão, incluindo os sais nutrientes que absorvidos pela comunidade fitoplanctônica, entram na composição dos compostos produzidos durante a fotossíntese.

Os ecossistemas estuarinos são considerados ambientes eutróficos, devido a alta produtividade primária conduzindo uma relação direta com os nutrientes

fornecidos por várias fontes (naturais: lixiviação, fluxo de águas de rios, intemperismo, e antropogênicas: esgotos domésticos), que repõem os nutrientes perdidos por morte, degradação ou transporte da matéria orgânica (ESCHRIQUE, 2003).

No ambiente marinho, os principais sais nutrientes dissolvidos são os inorgânicos nitrogenados amônio, nitrito, nitrato, além de fosfato e silicato, os quais condicionam o desenvolvimento dos organismos fitoplanctônicos. Além desses elementos nutrientes, a luz, a temperatura e a salinidade são os parâmetros abióticos mais importantes no meio ambiente marinho e o conhecimento desses parâmetros constitui-se em um requisito básico para todos os modelos ecológicos (COSTA, 1991).

#### 1.2.2.1 Espécies nitrogenadas

##### a) Amônio, nitrito e nitrato

O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) nos rios e estuários é representado por três espécies principais: amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sendo que o nitrato é a forma mais estável e mais abundante. O nitrogênio orgânico dissolvido é dominante em rios tropicais e subárticos. A origem dessas formas inorgânicas e orgânicas é resultante do fluxo terrestre, de aportes antropogênicos e da produção biológica (nitrogênio particulado) no sistema aquático (MELO, 1998).

No processo de assimilação ou consumo pelo fitoplâncton o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é a espécie preferencialmente utilizada para a síntese protéica. Compostos de nitrogênio orgânico na forma particulada e dissolvida, resultantes da morte de organismos (animais e vegetais) são rapidamente decompostos em nitrogênio amoniacal por várias espécies de bactérias proteolíticas, decompositoras de matéria orgânica (AMINOT *et al*, 1983).

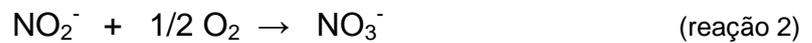
Os sedimentos dos manguezais e dos canais de maré são tidos como locais de fixação bacteriana do nitrogênio. Os processos de nitrificação (reações 1 e 2) e desnitrificação (reação 3) no sedimento podem conduzir a perdas consideráveis de nitrogênio, entretanto ainda não se pode afirmar se os manguezais atuam como fontes efetivas ou sumidouros para nitrogênio orgânico e inorgânico (PALING *et al*, 1994; RIVERA *et al*, 1996).



Nitrificação inicial efetuada por bactérias, fungos e organismos autotróficos.

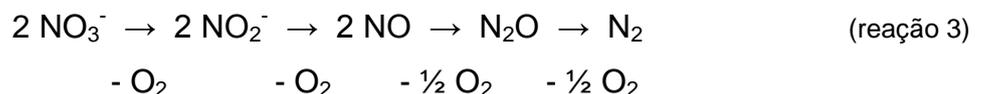
As bactérias nitrificantes capazes de fazer a oxidação do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) estão reduzidas estritamente às nitrossomonas (nitrobacteriaceae, ordem pseudomonadales).

Na oxidação do nitrito a nitrato (reação 2) a nitrobacter é o principal gênero de bactérias envolvidas, mas estas possuem uma tolerância menor a baixas temperaturas e ao pH elevado.



O processo contrário é a desnitrificação (reação inversa), onde o nitrato é reduzido para nitrito e amônio (reação 3) ou transformado diretamente em nitrogênio molecular ou óxido nitroso.

Isto pode acontecer em solos pobremente oxigenados e em massas d'água anaeróbicas. Este processo equilibra a fixação natural do nitrogênio.



O processo é realizado por várias bactérias anaeróbicas. A desnitrificação é um processo de grande importância geoquímica ambiental, porém muito complexa (MOREIRA *et al*, 2002).

O íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é originado no primeiro estágio da oxidação da matéria orgânica nitrogenada ou excretado diretamente para o meio aquático pelos organismos (CHESTER *et al*, 1998).

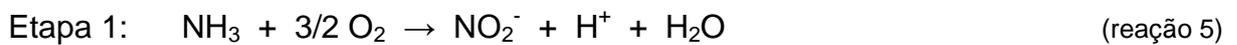
Nas águas marinhas e continentais a forma predominante do nitrogênio amoniacal é a do íon  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_3 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ). Como a forma  $\text{NH}_3$  é a mais tóxica, as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  podem se elevar sem que sua toxicidade seja muito crítica, se o pH e a temperatura permanecerem dentro de certos limites.

No processo de transformação do nitrogênio, o nitrito é uma espécie intermediária entre o íon amônio e o nitrato. Geralmente instável, o nitrito é oxidado

a nitrato ou reduzido a amônio, dependendo das condições de oxidação-redução do ambiente.



A oxidação da amônia (ou outros compostos nitrogenados reduzidos) catalisada por bactérias é uma reação em duas etapas principais, sendo que o íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) aparece em ambas como intermediário.



Se há oxigênio em quantidade suficiente, a velocidade de cada reação é de primeira ordem apenas quanto à concentração do reagente nitrogenado. Assim, a seqüência, segundo Baird, 2002 pode ser representada como:



Na reação acima, a letra A representa a amônia, a letra B o íon nitrito e a letra C o íon nitrato. Os símbolos  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem. Dado que a velocidade da etapa 1 depende da concentração da amônia elevada à potência 1 (reação de primeira ordem), a velocidade de desaparecimento dessa espécie é:

$$d[\text{NH}_3]/dt = - k_1 [\text{NH}_3] \quad (\text{equação 1})$$

Como B (nitrito) é produzido à velocidade da etapa 1, mas é consumido na etapa 2 por um processo cuja velocidade é proporcional à sua concentração elevada à potência 1, pode-se escrever:

$$d[\text{NO}_2^-]/dt = + k_1[\text{NH}_3] - k_2 [\text{NO}_2^-] \quad (\text{equação 2})$$

### 1.2.2.2 Espécies fosfatadas e silicatadas

#### a) Fosfato

Os maiores reservatórios de fósforo são as rochas fosfáticas sedimentares formadas em remotas eras geológicas, e a decomposição destas por fenômenos de erosão gradativa libera fosfatos, os quais entram nos ecossistemas e são ciclados. Grande parte desse fósforo mineral é eliminada por dissolução até os oceanos. Entretanto só uma pequena parte é aproveitada por seres marinhos, e a maioria restante fica praticamente indisponível em sedimentos profundos.

Em sistemas aquáticos, fosfatos são aportados na forma de fertilizantes, detergentes, anticorrosivos, efluentes domésticos, aditivos, etc. Esta espécie cicla por meio de cadeias alimentares. Fazem parte desse ciclo os fosfatos oriundos de ossos de animais mortos e excrementos de aves marinhas. Os fosfatos têm função relevante na produtividade aquática e na qualidade de águas interiores, devido aos fenômenos de eutrofização que contribui para o excessivo crescimento de algas alterando a troca de matéria e energia entre os compartimentos (litosfera, hidrosfera e atmosfera) com a conseqüente deterioração dos mananciais (ROCHA, 2004).

O fósforo é um dos elementos da matéria orgânica sujeito a ficar retido nos sedimentos estuarinos. Esse elemento ocorre em ambientes da superfície terrestre, principalmente na forma de ortofosfato, sendo um nutriente essencial e imprescindível para a síntese orgânica no ambiente marinho (BARCELLOS *et al*, 2003).

#### b) Silicato

O silício é um elemento nutritivo para algumas espécies, entra na composição de frústulas, espículas e outras estruturas de espécies planctônicas.

A concentração nos oceanos é baixa, chegando a cerca de 1  $\mu\text{M}$  de silício. Em zonas costeiras e em regiões estuarinas, as concentrações são maiores, em média cerca de 150  $\mu\text{M}$ . O silício não representa um poluente em potencial (AMINOT *et al*, 1983).

No pH da água do mar (próximo de 8,2), o silício dissolvido encontra-se num percentual de 95% sob a forma de ácido ortosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) e 5% sob a forma



oligoalinos (salinidade com valores entre 0,5 e 5,0 ‰); ambientes mesoalinos (salinidade com valores entre 5,0 e 18,0 ‰); ambientes polialinos (salinidade com valores entre 18,0 e 30,0‰) e ambientes eualinos (salinidade com valores entre 30,0 e 40,0 ‰) (AMINOT *et al*, 1983).

#### 1.2.4 Importância do sedimento no ecossistema estuarino

O sedimento é um compartimento importante no estuário, pois reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático desempenhando um papel de destaque na dinâmica funcional do meio, participando de processos internos que incluem a sedimentação, ciclagem de nutrientes e decomposição da matéria orgânica, podendo ainda armazenar informações sobre as formas e uso da bacia de drenagem (FAIRBRIDGE, 1989). O sedimento é ainda um compartimento com grande capacidade de acumular compostos, tornando-os mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos.

Sob o ponto de vista do transporte de sedimentos, existem dois grandes grupos distintos: os sedimentos arenosos com partículas entre 0,062 a 1,410 mm de diâmetro e os sedimentos finos constituídos de silte e argila com partículas entre 0,0039 a 0,036 mm de diâmetro (os siltes) e com partículas de diâmetros menores que 0,0039 mm (as argilas) na classificação de Wentworth, segundo Suguio, 1982.

A grande área superficial das argilas em função do seu diâmetro reduzido, contribui em muito para adsorção e subsequente sedimentação de elementos de origem natural ou antrópica em ambientes aquáticos (SALOMONS, 1984).

#### 1.2.5 Dinâmica do fósforo nas águas costeiras e no sedimento do manguezal estuarino

##### 1.2.5.1 Dinâmica do fósforo nas águas costeiras

De uma maneira simplificada, o ciclo do fósforo em águas costeiras continentais ocorre da seguinte maneira:

O fósforo é liberado da rocha de origem por intemperismo e erosão natural e/ou pela remobilização de solos e sedimentos através dos diversos usos pelo

homem. Uma vez liberado, o fósforo chega aos corpos aquáticos continentais por infiltração e lixiviação pelas águas das chuvas;

O nutriente (fósforo) presente nas águas é assimilado pelos organismos aquáticos, principalmente os produtores primários, sob a forma de fósforo inorgânico dissolvido, incorporando assim na parte viva do ecossistema (fósforo orgânico);

O fósforo pode passar através de vários níveis tróficos antes de retornar ao sedimento, onde são decompostos por bactérias e fungos, reciclando-se em uma escala de tempo relativamente curto. Neste processo, ocorre liberação de fósforo para o meio sob a forma inorgânica.

Grande parte do fósforo presente nos detritos é liberada ainda na zona eufótica, antes desta fração ser sedimentada. Este fósforo provém principalmente da fração orgânica, que é rapidamente decomposta pelos microrganismos e reassimilado pela biota na coluna d'água;

Uma parte do fósforo presente nos corpos aquáticos é transportada para o ambiente marinho. Uma vez no mar, o fósforo pode ser utilizado em ecossistemas marinhos ou depositado em sedimentos rasos ou profundos. Embora parte desse nutriente ainda possa ser devolvida para a coluna d'água por correntes de ressuspensão, a maioria do fósforo no ambiente marinho se perde quase que permanentemente por incorporação mineral às rochas;

Em ambientes dinâmicos como nos estuários, a recirculação do fósforo é mais ativa entre as camadas d'água e sedimentar. A coluna sedimentar de locais não contaminados é o principal fornecedor de fosfatos para os produtores primários, principalmente os fitobentos (organismos bentônicos vegetais) via água intersticial através da difusão molecular entre diferentes compartimentos líquidos (BAUMGARTEM *et al*, 2003).

Vários fatores físicos, químicos e físico-químicos interferem na precipitação (imobilização) dos íons fosfato no ambiente aquático, dos quais se destacam: a concentração dos íons ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos, carbonatos, pH e condições de oxi-redução. Em ambientes de pH elevado, o cálcio pode ter papel mais importante que o ferro, alumínio e manganês. Neste caso o íon fosfato é precipitado como fosfato de cálcio ou adsorvido a cristais de carbonato de cálcio (FENZL, 1988). A principal consequência da precipitação do íon fosfato no sedimento é a sua exclusão definitiva ou temporária de circulação com múltiplas

implicações sobre o metabolismo de todo o ecossistema aquático, especialmente reduzindo a sua produtividade (LIBES, 1992).

O fósforo de origem antrópica encontra-se principalmente nas formas inorgânicas, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos como o di-hidrogenofosfato de cálcio –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , altamente solúvel em água, ou pelas emissões de efluentes urbanos, que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza e, ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos esgotamentos sanitários não tratados (MARINS *et al*, 2007).

Ao serem carregados pelos rios, os materiais fosfatados podem permanecer em meio aquoso ou serem depositados nos sedimentos sob diferentes formas, que irão descrever de forma integrada os processos antrópicos que influenciam as bacias hidrográficas e, possivelmente, processos naturais que caracterizam a hidrogeoquímica local, visto que interfere nos processos biogeoquímicos predominantes e na sedimentação de materiais (MARINS *et al*, 2007).

#### 1.2.5.2 Dinâmica do fósforo no sedimento

A distribuição do fósforo sedimentar em ambientes estuarinos ocorre em função das características gerais de cada estuário em particular, determinadas por fatores relacionados à sua própria gênese e morfologia, e condições hidrodinâmicas, físico-químicas, biológicas e climáticas locais (BERNER, 1994).

O sedimento é a fonte primária de fósforo em ambientes de manguezal. Esse elemento é consumido em parte na forma inorgânica pelo próprio manguezal, exportado nas formas orgânicas e inorgânicas particuladas e dissolvidas para os canais de maré, onde é utilizado pelo fitoplâncton e em seguida, exportado para as águas costeiras (MELO, 1998).

O ciclo do fósforo no sedimento é diretamente influenciado pela concentração de oxigênio presente na água de contato. Desta maneira, se a coluna d'água for aeróbica, o fósforo é precipitado no sedimento, enquanto que se esta for anaeróbica, o fósforo é liberado novamente para a coluna d'água (LIBES, 1992).

O ciclo do fósforo é determinado pela influência de processos biológicos e geoquímicos, como adsorção-dessorção e precipitação-dissolução. A preferência por um destes processos depende de fatores físicos como entrada de nutrientes, turbidez, tempo de residência e a ocorrência de estratificação na coluna d'água (DE

JONGE, *et al*, 2002). A ciclagem do fósforo também é fortemente influenciada pela ciclagem de restos biológicos, de ferro e possivelmente de manganês, assim como a concentração de oxigênio das águas de fundo e precipitação de minerais autigênicos (RUTTENBERG *et al*, 1993; RUTTENBERG, 1993) citados por OLIVEIRA JR, 2007.

### 1.2.6 Matéria orgânica no sedimento do manguezal

#### 1.2.6.1 Carbono orgânico e nitrogênio orgânico

A matéria orgânica no solo desempenha um papel de suma importância do ponto de vista químico, físico e biológico. A sua origem, as transformações no solo, a composição química e suas diferentes funções vêm sendo objeto de muitos estudos. Na área de gênese, formação e classificação de solos, o teor de matéria orgânica é imprescindível na definição de alguns horizontes diagnósticos.

O conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos superficiais depende de fatores como características granulométricas, produtividade da coluna d'água, taxa de degradação microbiana e condições oceanográficas locais. A maioria das bacias oceânicas, principalmente as de mares abertos, é caracterizada pela baixa concentração de carbono orgânico, enquanto que os sedimentos próximos à costa são geralmente enriquecidos deste constituinte (BARCELLOS, 2005).

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio tem sua importância voltada para a ciclagem de compostos nitrogenados. Nos oceanos, as concentrações de nitrogênio aumentam em direção às áreas costeiras, principalmente em regiões de ressurgência de águas profundas (MEYERS, *et al*, 1993).

#### 1.2.6.2 Razões isotópicas do carbono e do nitrogênio

Normalmente os isótopos mais leves são preferencialmente mais abundantes na natureza. A notação “ $\delta$ ” expressa em partes por mil (‰) foi criada para significar sinal isotópico ou razão isotópica de um determinado elemento em uma matriz qualquer (sedimento, tecidos vegetais, organismos terrestres e aquáticos e outras matrizes).

A composição isotópica de vegetações arbóreas, arbustivas ou rasteiras (gramíneas), segue um padrão de assimilação preferencial de  $C^{12}$ , cujo caminho fotossintético dessa assimilação do  $CO_2$  é o ciclo de Calvin-Benson, conhecido por  $C_3$  ou via  $C_3$ ; mas existem plantas que assimilam o  $CO_2$  por outro ciclo fotossintético, a via Hatch-Slack ou via  $C_4$ , assim chamada porque envolve compostos de quatro carbonos, mas em resumo o funcionamento dessa via conduz à via  $C_3$  (baseada no composto 3-fosfoglicerato) do ciclo de Calvin.

Nas pesquisas biológicas e bioquímicas, uma vez conhecido o caminho fotossintético que determinada planta fotossintetiza, elas são agrupadas em plantas  $C_3$  ou plantas  $C_4$ . Existe ainda outro mecanismo de síntese, o mecanismo CAM (Crassulacean acid metabolism, que corresponde ao metabolismo do ácido crassuláceo), cujo sinal isotópico pode ser semelhante tanto às plantas  $C_3$  quanto às plantas  $C_4$  (MEYERS, 1993).

Na literatura internacional, os fenóis oriundos da lignina, têm sido utilizados como traçadores das fontes terrestres de matéria orgânica vegetal em sedimentos de ecossistemas lacustres (ISHIWATARI, 1987) em sedimentos estuarinos (READMAN *et al*, 1986) em sedimentos costeiros (HADDAD, 1987; HEDGES, 1988; GOÑI, 1992) e em sedimentos marinhos (PRAHL *et al*, 1994). Estudos recentes têm aplicado esta análise como ferramenta na avaliação de impactos antrópicos a partir do aumento de restos vegetais depositados em ambientes aquáticos situados em bacias com elevado potencial de erosão (LOUCHOUARN *et al*, 1997).

#### 1.2.7 Processos físico-químicos, biológicos e geoquímicos ocorrentes no manguezal.

Os processos biológicos, físico-químicos e geoquímicos nos sedimentos do manguezal, entre os quais o consumo de nutrientes pela microflora bentônica, intemperismo, sorção sobre partículas e lixiviação de minerais, podem atuar conjuntamente na distribuição de silicato e de fosfato na água intersticial e conseqüentemente nas variações anuais desses íons nas águas do estuário. Segundo Melo (MELO, 2002), quando algas bentônicas são abundantes nos sedimentos dos manguezais se forma um ciclo anual de acordo com a distribuição de salinidade.

# CAPÍTULO 2

## 2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO

A grande área de estudo é um estuário localizado na porção centro-leste da grande ilha do Maranhão (Upaon-Açú) – estuário do rio Paciência, inserido numa área de aproximadamente 60 Km<sup>2</sup> de manguezal, desembocando nas águas costeiras da baía de São Marcos, no golfo maranhense. A bacia do rio Paciência, distribui-se por quatro municípios integrantes da ilha: São Luis, São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa. A área restrita a este trabalho é uma parte do grande estuário (estuário médio) que se encontra situada dentro do município de Paço do Lumiar.

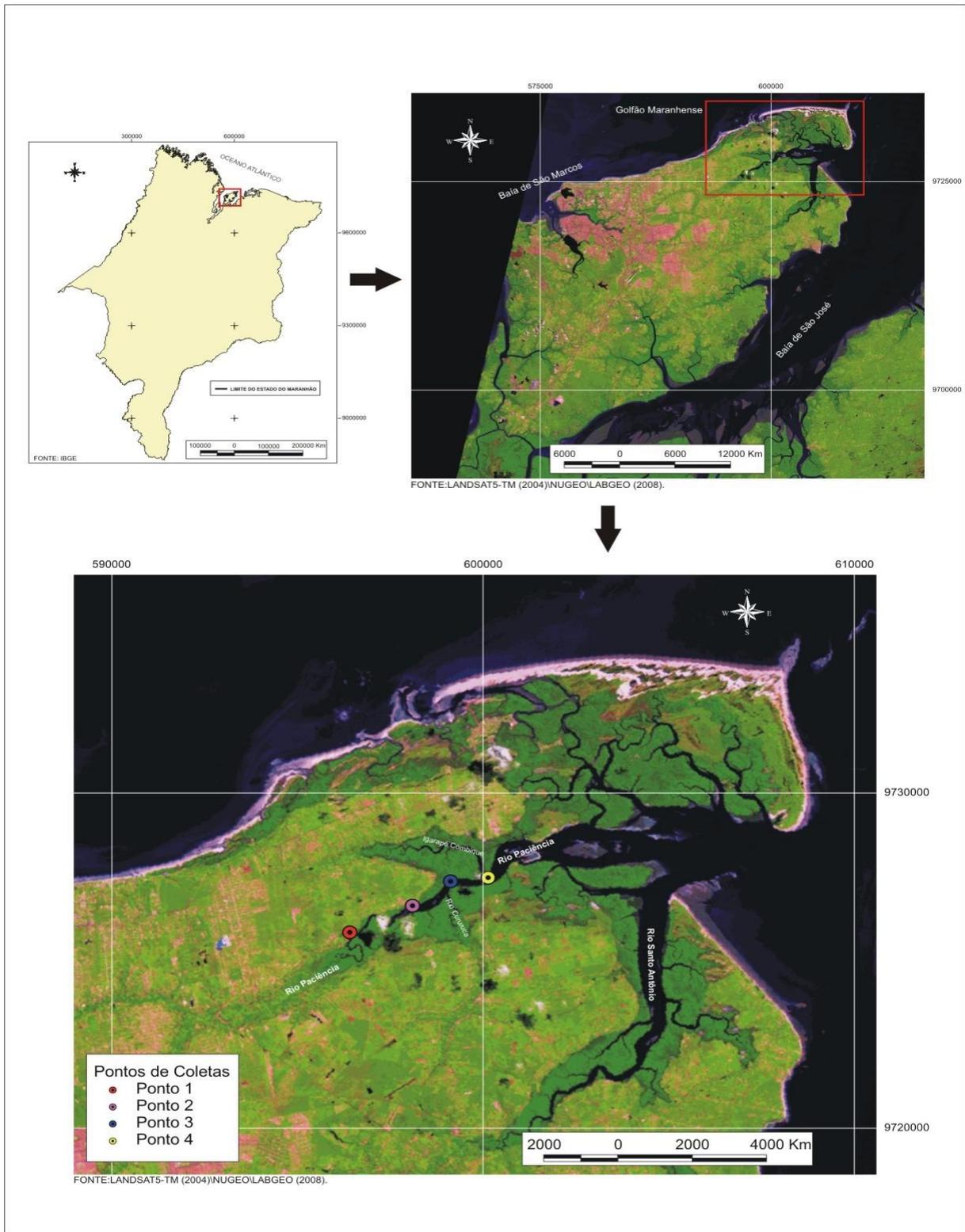
A entrada de água doce no estuário em estudo resulta do fluxo do manguezal e dos afluentes Saramantha e Miritiua (maiores e principais formadores da bacia), rio Itapiracó, riacho Gangan, igarapé Cumbique, igarapé São Bernardo, igarapé da Cohab e igarapé do Cohatrac. Além desses fluxos conta-se com a precipitação pluviométrica local, todavia, os processos dinâmicos de águas subterrâneas locais também podem influenciar nas características físico-químicas desse estuário durante os ciclos das marés.

#### 2.1.1 Localização e acesso

O médio estuário do rio Paciência, localizado no município de Paço do Lumiar - MA, está limitado entre os paralelos 2° 27' – 2° 31' de latitude Sul e 44° 04' – 44° 10' de longitude Oeste e apresenta o seu percurso no sentido nordeste da Ilha de São Luis, desaguando na ponta do Curupu, onde juntamente com o rio Cururuca, converge para a baía de São José.

O ambiente é uma região intensamente recortada, com o desenvolvimento de planos inundáveis arenosos e principalmente argilosos, cobertos por mangues, tendo a *Rhizophora mangle* como espécie dominante. Sua morfologia é dominada por um conjunto de braços e canais, cuja origem está relacionada com as características da maré no exterior e dentro do estuário, bem como pela natureza do material mobilizado pelas correntes de marés (BEZERRA *et al*, 2005).

O sistema estuarino do rio Paciência abrange desde zonas de influência nitidamente marinhas até os locais mais interiores de predominância fluvial, onde a influência das marés ainda se faz presente. O acesso à área estudada pode se dar por duas vias terrestres principais: pelo porto pesqueiro do povoado Maioba de Mocajituba ou a partir do porto pesqueiro do povoado Iguaíba (acesso escolhido para o presente estudo). A figura 1.1 mostra a bacia hidrográfica do rio Paciência e os respectivos locais de coletas do estuário escolhidos para esta pesquisa.



**Figura 2.1** - Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Fontes: IBGE, 2008; Landsat TM-5/NUGEO/LABGEO (2008).

## 2.1.2 Aspectos fisiográficos

### 2.1.2.1 Clima e hidrodinâmica

De acordo com a classificação de Köppen (MARANHÃO, 1998), o clima da área corresponde ao do tipo tropical úmido, caracterizado por dois períodos bem distintos; um chuvoso com grandes excedentes pluviométricos, que se estende de janeiro a junho e outro seco, com baixa precipitação, que se estende de julho a dezembro. Quando a precipitação excede a evaporação, ocorre comportamento hídrico positivo (período chuvoso) e quando a evaporação excede a precipitação, ocorre comportamento hídrico negativo (período seco). A temperatura média anual do ar é de 27°C e a precipitação ultrapassa os 2000 mm/ano (MARANHÃO, 1998).

A amplitude das marés varia de 4 a 6 metros durante o ano e a velocidade dos ventos pode atingir até 6 m.s<sup>-1</sup> durante o período seco. A hidrodinâmica é bastante intensa fazendo com que o manguezal seja completamente inundado a cada quinze dias durante as marés de sizígia. As velocidades das correntes no estuário e igarapés afluentes atingem valores de até 1,7 m.s<sup>-1</sup> (FERREIRA *et al*, 1988).

### 2.1.2.2 Hidrografia

A bacia hidrográfica do rio Paciência ocupa a porção nordeste da ilha do Maranhão (Upaon-Açu) abrangendo parte dos territórios dos municípios de São Luis, Paço do Lumiar, Raposa e São José de Ribamar. Essa mesma bacia está situada entre as coordenadas (2° 23' 05" e 2° 36' 42") de latitude Sul, e entre os meridianos (44° 02' 49" e 44° 15' 49") de longitude Oeste de Greenwich. Constitui parte integrante da área de proteção ambiental do Itapiracó e de Upaon-Açu/Miritiba, limitando-se ao norte com pequenas bacias costeiras; ao sul, o tabuleiro central da ilha na região do Tirirical; a leste, com a baía de São José e a oeste pelo divisor de águas que a separa das bacias dos rios Anil e Bacanga (DAMAZIO *et al*, 1995).

### 2.1.2.3 Geomorfologia

A geomorfologia da área estudada está inserida na grande área nordeste do Maranhão, que de acordo com Feitosa, 2003 é dominada por formas tabulares e subtabulares com bordas por vezes abruptas que caem para vertentes suaves em direção ao litoral, modeladas por processos denudacionais dando origem a formas residuais. Tais processos estão representados pelos agentes oceanográficos (ondas, marés e correntes) e climáticos (temperatura, pluviosidade, umidade e ventos).

A bacia do rio Paciência tem uma amplitude altimétrica que varia entre a cota de 1 m até a cota de 65 m apresentando as feições geomorfológicas distribuídas em: planícies litorâneas e planícies fluviais (SANTOS, 2001).

### 2.1.2.4 Vegetação

A vegetação da área de todo o estuário do rio Paciência é constituída de autêntica floresta costeira de manguezais, onde as árvores que ocupam a maioria dos bosques são as espécies lenhosas (*Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans*, *Avicennia schaueriana* e *Lagunculária racemosa*), compreendendo árvores de porte médio até elevado (entre 20 a 30 m). A floresta se encontra distribuída de forma ora densa, ora intercalada com várzeas e apicuns, e em direção à nascente acompanhada de plantas associadas de espécies diversificadas. Na área de estudo desta pesquisa observou-se a predominância de árvores da espécie *Rhizophora mangle*.

## 2.2 TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado em cinco campanhas durante o ano de 2007 e início de 2008, sendo três no período chuvoso e duas no período de estiagem (seco), assim distribuídas:

1ª Campanha: 28 de fevereiro de 2007 (início do período chuvoso)

2ª Campanha: 25 de maio de 2007 (pico do período chuvoso)

3ª Campanha: 25 de agosto de 2007 (início do período seco)

4ª Campanha: 16 de novembro de 2007 (pico do período seco)

5ª Campanha: 15 de fevereiro de 2008 (início do período chuvoso)

As estações de coleta na região estuarina foram distribuídas ao longo da calha estuarina do rio Paciência, com espaçamento de aproximadamente 600 m entre uma estação de coleta e outra, totalizando quatro estações de coleta, todas situando-se ainda dentro da zona de mistura (salinidade entre 0,5 a 40 ‰) onde ocorre a mistura da água doce da drenagem continental com a água do mar. Esses pontos foram fixados com o auxílio de aparelho de GPS – global positioning system (um veículo de monitoramento via satélite).

Em todas as campanhas foi utilizado um barco de porte médio motorizado, com saída do porto pesqueiro do povoado Iguáiba, no município de Paço do Lumiar. Todas as estações de coleta foram percorridas num período de tempo variando de 2 a 3 horas entre o início e o final de cada coleta, em horário em que o solo do manguezal esteve exposto para a realização da coleta do sedimento, portanto, contando sempre com as marés baixas de enchente ou de vazante. Ainda em campo foram feitas medidas de pH na água do estuário em cada ponto de coleta.

A amostragem do sedimento do solo do manguezal foi realizada em tubos coletores de plástico PVC de 80 cm de comprimento por 10 cm de diâmetro e espessura de 0,5 cm, que uma vez coletados são conhecidos como testemunhos de sedimento ou perfis (um perfil para cada ponto de coleta).

As amostras de água do estuário foram coletadas em frascos de polietileno de 1 litro, mergulhando-se a 50 cm da superfície da lâmina d'água, sendo um frasco coletor por ponto de coleta, totalizando quatro amostras dessa água por campanha.

Após cada coleta, as amostras de sedimento e das águas foram transportadas em caixas de isopor com gelo até o Laboratório de Oceanografia Química do Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

### 2.3 TRABALHO DE LABORATÓRIO

Os trabalhos de laboratório foram desenvolvidos nos Laboratórios de Oceanografia Química, de Geoquímica e de Limnologia do Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Maranhão e Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear para a Agricultura de Piracicaba – CENA – São Paulo.

### 2.3.1 Tratamento das amostras de sedimento

Ao chegar ao laboratório todas as amostras foram submetidas a um processo de amostragem (divisão em subamostras de 10 cm, retiradas dos perfis - canos de PVC) de 80 cm de comprimento, já citado anteriormente. Esses perfis coletaram conteúdos mínimos de 50 cm e máximos de 70 cm de sedimento (lama fluida). Depois de selecionadas, as subamostras de 10 cm de sedimento foram levadas à secagem em estufa a 60°C, desagregadas em gral de porcelana e peneiradas em peneiras de malhas de 0,062 mm para separar a porção areia da porção silte+argila. Na técnica de separação da porção areia para a porção silte+argila, utilizou-se um aparelho de ultra-som para a limpeza das peneiras, seguido de secagem dessas peneiras em estufa a 50°C, evitando assim que partículas da amostra anterior se misturassem à amostra posterior.

Na porção silte+argila, todos os parâmetros no sedimento foram analisados: carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo orgânico, fósforo inorgânico, razões isotópicas do carbono e do nitrogênio, e por método indireto (fósforo total como o somatório de fósforo inorgânico e fósforo orgânico) e as frações molares C/N e C/P a partir das concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo.

### 2.3.2 Tratamento das amostras das águas intersticiais

As amostras para as análises das águas intersticiais foram obtidas por subdivisões nas porções referentes à superfície, meio e fundo do testemunho do sedimento. Quando o perfil contava com 50 cm do sedimento, a subamostra de superfície resultou nos primeiros 10 cm, a subamostra de fundo, com os últimos 10 cm (40 a 50 cm) e a subamostra de meio como uma porção do sedimento no intervalo 20-30 cm. Quando o perfil contou com 60 cm do sedimento as subamostras de superfície e de fundo foram coletadas da mesma forma, mas a subamostra representativa de meio foi retirada na porção do intervalo entre 20-40 cm. Quando o perfil contou com 70 cm, as subamostras de superfície e de fundo foram retiradas de forma idêntica ao perfil de 50 cm, mas a subamostra de meio representou a porção do intervalo entre 30-40 cm.

A técnica para obtenção da água intersticial consistiu em pesar 10 gramas de cada uma das subamostras, já citadas (superfície, meio e fundo), dissolvendo-se os

10 gramas do sedimento em 100 mL de água deionizada (MELO, 2002). Cada perfil forneceu três subamostras: superfície, meio e fundo.

A amostragem de águas do estuário realizada em campo, já foi relatada no item anterior.

Em toda a amostragem dos dois tipos de água foram realizadas as seguintes análises: pH, salinidade e nutrientes inorgânicos dissolvidos: amônio, nitrato, nitrito, silicato e fosfato. Para as análises de nitrato e nitrito as amostras de águas foram previamente filtradas, utilizando-se filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade e de 47 mm de diâmetro.

## 2.4 RESUMO DOS MÉTODOS ADOTADOS PARA AS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICAS

### 2.4.1 Análises realizadas nas amostras de águas do estuário e águas intersticiais

Nas amostras de água do estuário e águas intersticiais foram realizadas análises físico-químicas (salinidade e pH) e análises químicas (amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato).

#### 2.4.1.1 Parâmetros físico-químicos

**pH** – O pH (potencial hidrogeniônico) foi realizado por método potenciométrico, utilizando-se pHmetro de campo, marca Hanna, modelo 8316, medida feita “in situ” para as amostras de água do estuário e para as águas intersticiais extraídas no laboratório a partir dos testemunhos (superfície, meio e fundo). Esse parâmetro foi realizado em pHmetro de bancada, utilizando-se soluções padrão com valores de pH iguais a 6,86, 4,01 e 9,18 (Quimis) para calibração do referido medidor, segundo Aminot e Chaussepied, 1983.

**Salinidade** – Este parâmetro foi medido pelo método de Mohr-Knudsen citado por Aminot e Chaussepied, 1983, no qual uma alíquota de 10 mL da amostra é titulada com solução de nitrato de prata 0,28N, utilizando-se água do mar padrão para padronizar a solução de nitrato e uma solução de cromato de potássio 0,35%

como indicador, ocasionando a formação de precipitados de haletos de prata. O ponto final da titulação é atingido quando um precipitado marrom-vermelho de cromato de prata permanece sem se dissolver, indicando que todos os haletos já foram precipitados.

Equação matemática utilizada:

$$S\% = 1,80655 \times f \times Vg, \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

1,80655 corresponde a uma relação (razão) entre a salinidade relativa à condutividade da água do mar, padrão ( $S=35\%$ ) com a condutividade a  $15^{\circ}\text{C}$  e a clorinidade relativa à água do mar, padrão ( $Cl=19,374$ ).

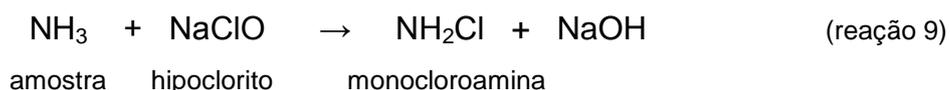
f = fator de correção da solução de  $\text{AgNO}_3$

Vg = volume gasto da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ )

#### 2.4.1.2 Parâmetros químicos

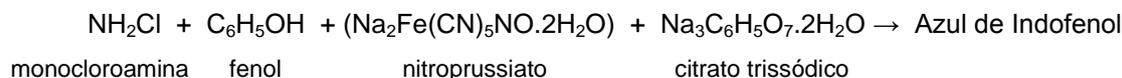
**Amônio ( $\text{NH}_4^+$ )** – O amônio foi determinado pelo método adotado de Solorzano, modificado por Strickland e Parsons (1972) que mede a totalidade de nitrogênio amoniacal em ambas as formas:  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{N-NH}_4^+$ . O amônio foi determinado numa alíquota de 50 mL baseado na reação do azul de indofenol (AMINOT e CHAUSSEPIED, 1983), no qual a absorvância foi lida a 630 nm. As etapas de reação são:

a) O nitrogênio amoniacal da amostra reage com o hipoclorito de sódio em meio alcalino (pH entre 10,8 a 11,5) para formar a monocloroamina.



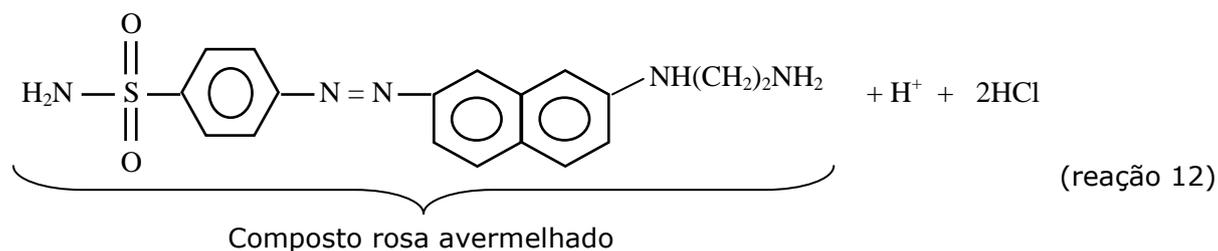
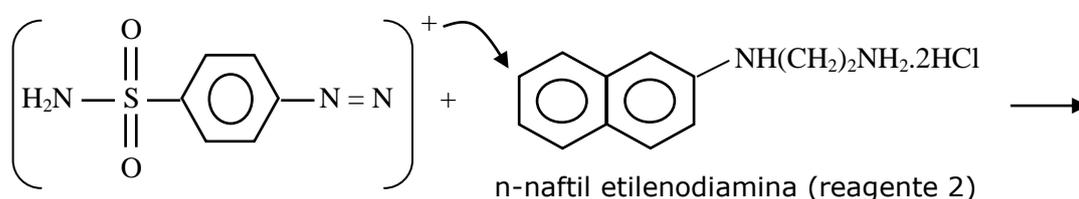
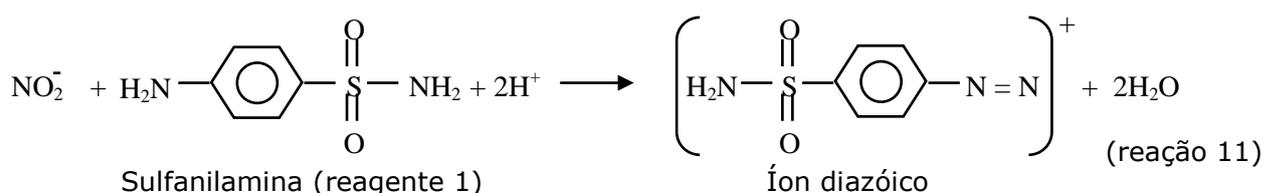
b) A monocloramina reage com o fenol na presença de um excesso de hipoclorito e também de nitroprussiato de sódio (catalisador), formando o azul de indofenol, cuja absorção máxima é a 630 nm. A fim de evitar a precipitação nesse meio alcalino, dos íons alcalinos terrosos (Ca, Ba, Mg) da água, adiciona-se citrato trissódico

(complexante), evitando a interferência quanto a turbidez, que poderia ser causada pela precipitação deste íons.



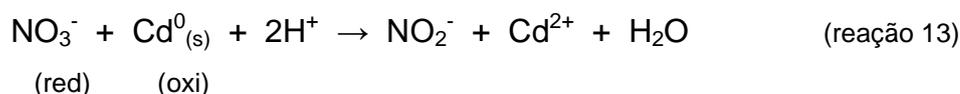
(reação 10)

**Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ )** – O nitrito foi determinado pelo método descrito por Aminot e Chaussepied, 2003 e Grasshoff *et al*, 1993, no qual os íons nitritos formam um íon diazóico com a sulfanilamina (reagente 1) em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ) e depois esse íon reage com o N-naftil etilenodiamina (reagente 2) para formar um composto colorido, cuja absorção máxima é a 543 nm.



**Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )** – O nitrato foi analisado por redução quantitativa em coluna de cádmio amalgamado com cobre (cádmio granulado com granulometria entre 0,3 a 1,5 mm) e em seguida determinado como nitrito, cuja absorbância foi medida a 543 nm. O método adotado foi o Método de Wood, citado e modificado por Aminot e Chaussepied, 1983, onde a modificação consiste no uso do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em vez do EDTA.

O princípio geral da reação de redução é:



Em meio neutro ou alcalino a reação é:



A reação de redução depende do metal usado na coluna redutora, do pH da solução e da atividade da superfície do metal.

Equação matemática utilizada:

$$[\text{NO}_3^-(\mu\text{M})] = C \times 1/R - \{ [\text{NO}_2^-(\mu\text{M})] \times r/R \}, \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

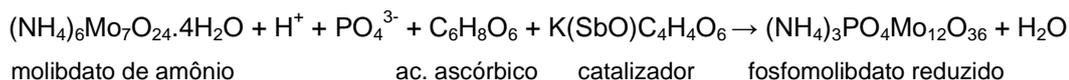
C = somatório das concentrações de nitrito original dosado e nitrato reduzido;

$[\text{NO}_2^-(\mu\text{M})]$  = concentração de nitrito original, previamente analisada em outra alíquota da amostra;

R = rendimento da redução de íons nitrato a nitrito na coluna de cádmio (80% neste trabalho)

r = percentual de íons nitrito não reduzidos pela coluna (100% neste trabalho).

**Ortofosfato** – O ortofosfato engloba os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , também chamado de fósforo reativo solúvel ou simplesmente fosfato. Esse parâmetro, assim como o amônio e o nitrito foi analisado imediatamente na volta ao laboratório. O método dessa análise foi descrito por Aminot e Chaussepied, 1983. O princípio básico é a dosagem de fósforo na forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , por se constituir na espécie predominante (89%) sobre as espécies  $\text{PO}_4^{3-}$  (10%) e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (1%), os quais reagem com o molibdato de amônio em meio ácido formando o complexo fosfomolibdato, que é reduzido pelo ácido ascórbico, resultando num complexo azul, cuja absorção máxima é a 885 nm. Essa redução é catalisada pelo tartarato de antimônio e potássio.



(reação 15)

**Silicato** – O silício reativo ou silicato -  $Si(OH)_4$ , também representado por  $H_4SiO_4$  foi analisado segundo o método descrito por Aminot e Chaussepied, 1983. O princípio do método baseia-se na reação do silício dissolvido na amostra com molibdato de amônio em meio ácido, resultando na formação do complexo silicomolibdico (amarelo), o qual pela adição de uma mistura redutora de metol (sulfato de p-metilaminofenol) e de sulfito de sódio ( $Na_2SO_3$ ) é reduzido ao azul de silicomolibdato, cuja absorção é máxima a 810 nm.

Todas as análises foram previamente testadas para as águas do estuário e intersticiais do manguezal. Uma curva padrão foi estabelecida a cada lote de amostras chegadas das campanhas e os padrões diluídos foram passados antes e no final das leituras das amostras de tal maneira que a absorbância de qualquer amostra ficasse dentro dos valores da curva padrão.

Os parâmetros químicos amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato nas amostras de água, assim como de fósforo orgânico e fósforo inorgânico nas amostras de sedimento foram medidos em aparelho-Espectrofotômetro UV-Vis marca SHIMADZU, modelo UV-1601PC. Os limites de detecção de cada método adotado para os parâmetros de análises escolhidos para esta pesquisa são mostrados na tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Limites de detecção dos parâmetros estudados nas águas.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Limite de detecção</b>	<b>Autor</b>
Amônio	Espectrofotométrico	0,05 µM	Aminot e Chaussepied <sup>12</sup>
Nitrito	"	0,01 µM	"
Nitrato	"	0,05 µM	"
Fosfato	"	0,02 µM	"
Silicato	"	0,1 µM	"
Salinidade	Titulométrico	4 a 40g/kg	"

## 2.4.2 Análises realizadas nas amostras de sedimentos do manguezal

### 2.4.2.1 Fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total

Fósforo inorgânico (PI) e fósforo orgânico (PO) foram extraídos pelo método de Williams, 1976 e nos extratos provenientes de cada especiação foram analisados PI e PO por espectrofotometria UV-visível, pelo método do molibdato de amônio a 885 nm (AMINOT e CHAUSSEPIED, 1983) O fósforo total foi determinado como o somatório das duas espécies (PI + PO).

Os teores das duas espécies de fósforo, PI e PO foram determinados na fração (silte + argila).

A figura 2.2 mostra um fluxograma da metodologia adotada neste trabalho para a determinação da especiação do fósforo no sedimento. Ao final das diferentes extrações (extrato 1 e extrato 2) cada espécie resultante foi totalizada como ortofosfato através da espectrometria na região do visível, utilizando-se a metodologia do azul de molibdato e sucessivas diluições da solução padrão estoque de di-hidrogenofosfato de potássio anidro, contendo 5000 µmol/L de fosfato para a preparação de padrões para a calibração do equipamento.

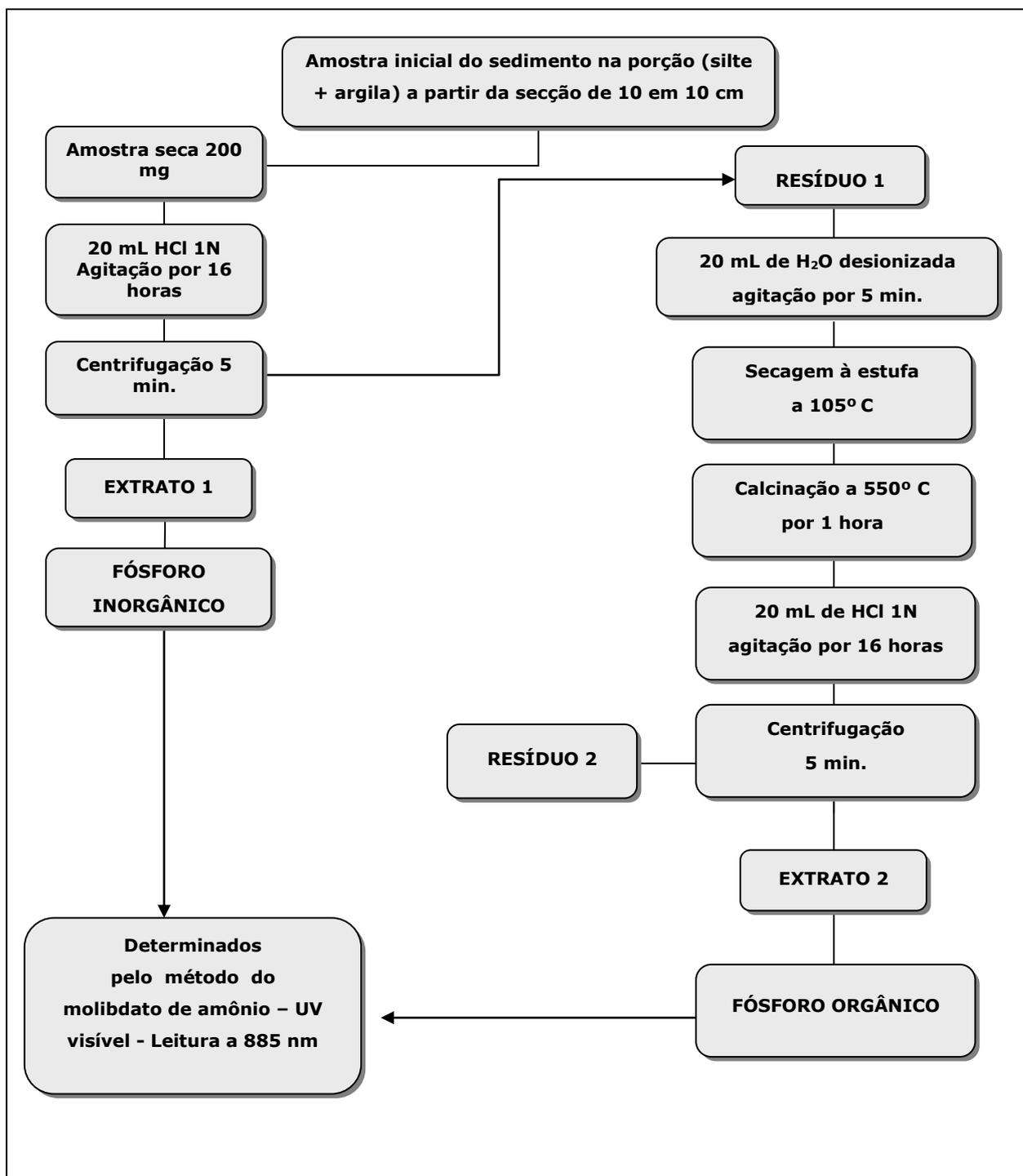


Figura 2.2. Fluxograma de extração das espécies de fósforo pelo método de Williams, 1976.

#### 2.4.2.2 Carbono orgânico total, nitrogênio total e razões isotópicas do carbono e do nitrogênio

Carbono orgânico total (C%), nitrogênio total (N%) e razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA-USP em Piracicaba – São Paulo, cuja instrumentação consistiu de um sistema analisador automático de CN interfaceado com um espectrômetro de massas (IRMS), ANCA-SL/IRMS da Europa Scientific-UK (BARRIE e PROSSER, 1996).

As amostras sólidas (sedimento na fração silte + argila), descarboxatadas, analisadas no ANCA, foram finamente moídas (passadas em peneiras < 150  $\mu\text{m}$ : 100 “mesh”) para assegurar a homogeneidade, tanto nas análises de carbono orgânico total e nitrogênio total, assim como nas razões isotópicas de carbono e de nitrogênio. Os padrões de trabalho (solução de sulfato de amônio para nitrogênio e açúcar de beterraba para carbono) são normalmente líquidos. Esses padrões são calibrados em relação ao padrão internacional ( $\text{N}_2$  atmosférico para N – razão absoluta  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0,0036765$  e carbonato fóssil – Bellennitella americana da formação Pee Dee da Carolina do Sul - USA – abreviatura: PDB para C – razão absoluta  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$ ) (BARRIE e PROSSER, 1996).

A mensuração do enriquecimento isotópico relativo entre a amostra (planta, solo, sedimento, etc) e o padrão (rocha calcária americana – Pee Dee Belemnite para  $^{13}\text{C}$  e nitrogênio atmosférico para  $^{15}\text{N}$ ) foi realizada a partir de cada uma das equações (software do equipamento).

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰})_{(\text{amostra, padrão})} = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000 ; \quad (\text{equação 5})$$

$$\text{onde: } R_{\text{padrão}} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$$

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰})_{(\text{amostra, padrão})} = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000 ; \quad (\text{equação 6})$$

$$\text{onde: } R_{\text{padrão}} = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0,0036765$$

Sendo  $\delta(\text{‰})_{(\text{amostra, padrão})}$ , o enriquecimento isotópico relativo da amostra em relação ao padrão internacional (PDB para carbono e  $\text{N}_2$  atmosférico para nitrogênio).

#### 2.4.2.3 Razões molares carbono/nitrogênio e carbono/fósforo

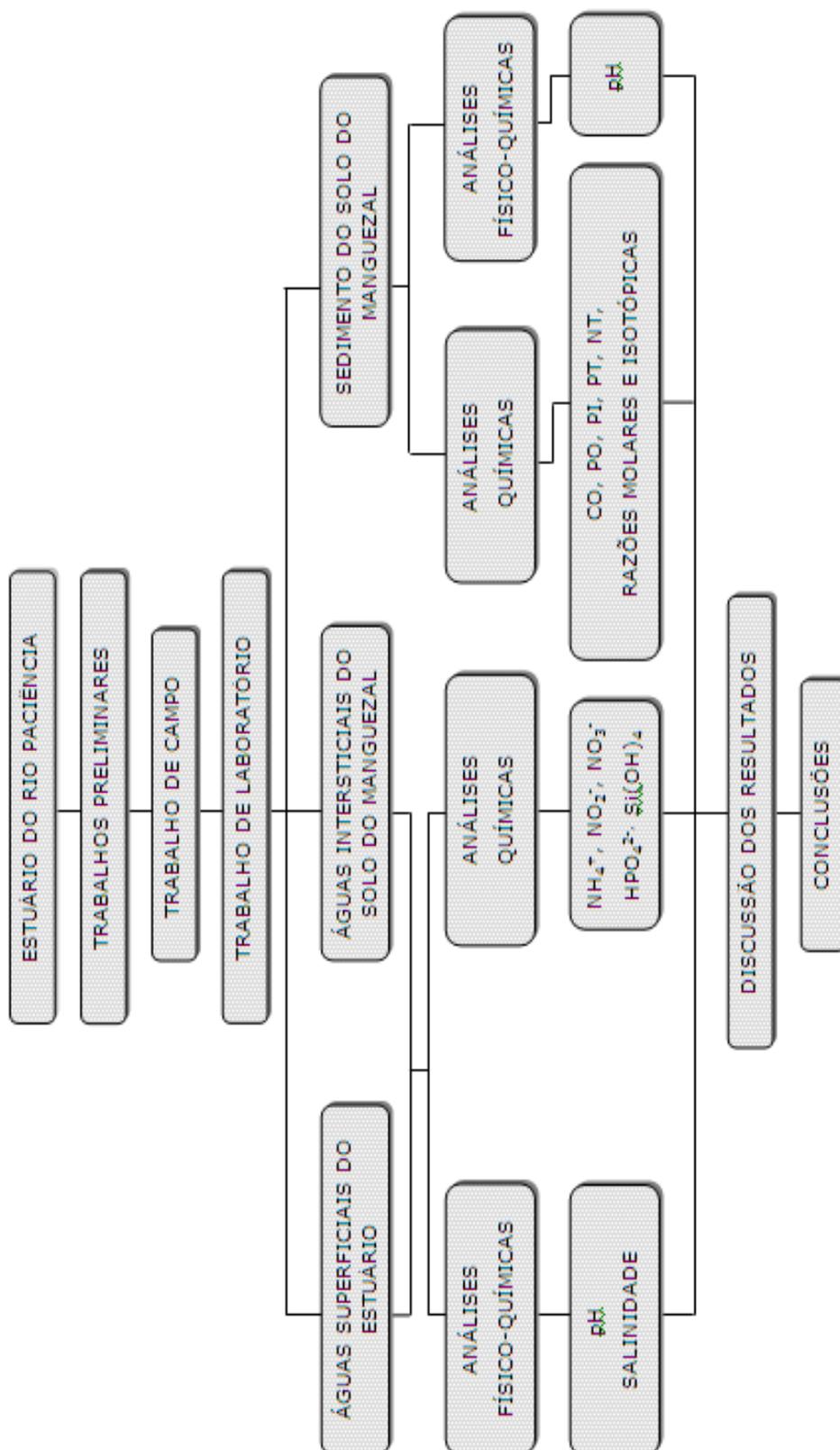
As razões molares carbono/nitrogênio (C/N) e carbono/fósforo (C/P) foram obtidas convertendo-se os valores de carbono orgânico e nitrogênio total e fósforo total de percentagem em peso (%) para mol/g e em seguida efetivando-se os devidos quocientes.

#### 2.4.2.4 pH no sedimento

O pH no sedimento analisado pelo método Embrapa foi medido na porção silte+argila em uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01 mol/L. O procedimento dessa análise foi o seguinte: Pesou-se 10 gramas do sedimento em copo plástico e adicionou-se 25 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L. Agitou-se a mistura com bastão de vidro, deixou-se em repouso por 15 minutos. Agitou-se novamente a mistura por 5 minutos com bastão de vidro. Deixou-se em repouso por 30 minutos para equilíbrio e decantação da suspensão. Mergulhou-se o eletrodo na suspensão e efetivou-se a leitura do pH (EMBRAPA, 1999).

Uma vantagem desse método é que os resultados de pH em solução de  $\text{CaCl}_2$  são pouco influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos com óxidos de ferro e alumínio variáveis com a época de amostragem do solo ou com o manuseio da amostra.

A figura 2.3, mostra o fluxograma das etapas de trabalho realizadas nas amostras de águas e de sedimento no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 2.3** - Fluxograma das etapas de trabalho (análises químicas e físico-químicas) realizadas nas amostras de águas e de sedimento no estuário do rio Paciência. CO (carbono orgânico), PO (fósforo orgânico), PI (fósforo inorgânico), PT (fósforo total) e NT (nitrogênio total).

# CAPÍTULO 3

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item apresentam-se todos os dados obtidos dos parâmetros físico-químicos e químicos determinados nos dois tipos de água (superficiais do estuário e intersticiais do solo do manguezal) em estudo. Os dados para as águas intersticiais são resultantes de 5 campanhas, entretanto os dados para as águas do estuário são resultantes de somente 3 campanhas (as três últimas), porque ficou decidido a um dado momento da pesquisa (3ª campanha) incluir as águas do estuário neste trabalho para melhor discutir as variações de parâmetros químicos e físico-químicos de águas desses dois ambientes teoricamente distintos.

#### 3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO E INTERSTICIAIS DO SOLO DO MANGUEZAL

Os valores de salinidade e pH nas águas superficiais do estuário e nas águas intersticiais do solo do manguezal são apresentados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Parâmetros físico-químicos (salinidade e pH) em águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba - Paço do Lumiar (MA). Amostragem: três campanhas.

Estações	Campanha 3 - agosto/07 Início de período seco		Campanha 4 - novembro/07 Período seco		Campanha 5 - fevereiro/08 Início de período chuvoso	
	Salinidade (‰)	pH	Salinidade (‰)	pH	Salinidade (‰)	pH
E <sub>1</sub>	23,01	6,68	33,53	7,18	8,21	6,32
E <sub>2</sub>	24,00	7,15	36,50	7,15	8,21	6,65
E <sub>3</sub>	21,04	7,62	35,84	7,35	8,55	6,83
E <sub>4</sub>	18,74	7,75	37,00	7,77	9,86	6,78

##### 3.1.1 Salinidade e pH nas águas do estuário

###### 3.1.1.1 Salinidade na água do estuário

O estuário do rio Paciência na região escolhida para esta pesquisa apresentou valores de salinidade variando de 8,21 a 9,86 ‰ (início de período chuvoso – fevereiro/08), de 18,74 a 24,00 ‰ (no início de período seco – agosto/07) e de 33,53 a 37,00 ‰ (no período seco – novembro/07). Quanto ao parâmetro

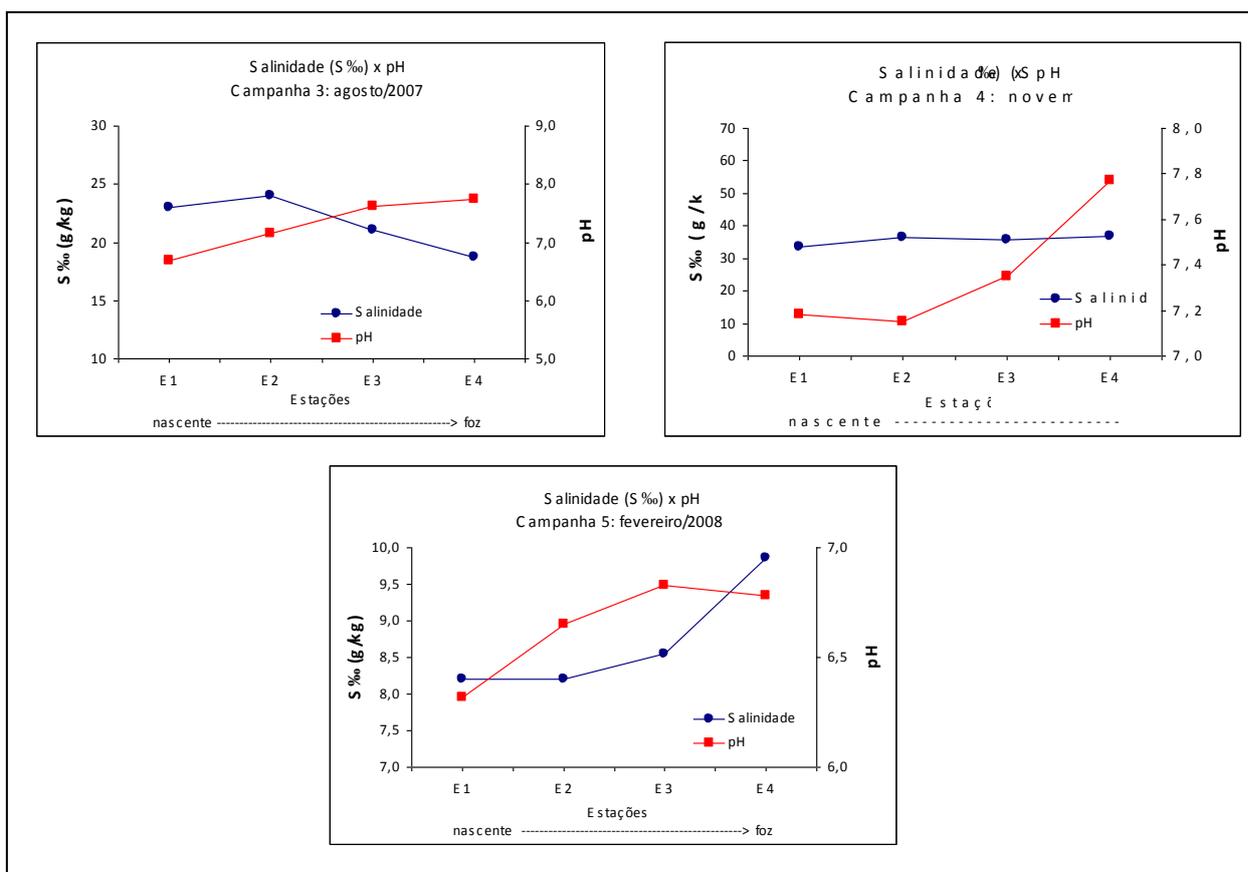
salinidade, no início do período chuvoso, onde se registrou valores mais baixos, o estuário se caracterizou como um ambiente mesoalino (salinidade entre 5,0 a 18,0 ‰), como polialino, no início do período seco (salinidade entre 18,0 e 30,0 ‰) e como eualino, no período seco (salinidade acima de 30,0 ‰), ver figura 3.1. No período seco (campanha de novembro/07) e no início do período chuvoso (campanha de fevereiro/08) a salinidade de certa forma diminuiu da foz em direção a nascente: da estação 4 (E<sub>4</sub>) para a estação 1 (E<sub>1</sub>), o que não ocorreu no início do período seco (agosto/07), onde as salinidades foram mais baixas nas duas estações mais próximas à foz.

### 3.1.1.2 pH na água do estuário

Os valores de pH nas águas do estuário variaram de 6,32 a 7,77 em toda a amostragem, entretanto, a cada campanha individualmente, essa variação foi pequena e lenta, quase sempre aumentando da nascente para a foz, isto é, variando de uma faixa ligeiramente ácida para uma faixa ligeiramente alcalina, especialmente na campanha de fevereiro/2008 (início de período chuvoso). Mesmo assim observou-se em toda a amostragem predominância de pH alcalino (maior parte da campanha 3 e em toda a campanha 4). Altos valores de pH para ambientes da costa nordeste do estado do Ceará também foram reportados por Eschrique e Eschrique e Marins, 2006; Dias *et al*, 2005a e Dias *et al*, 2005b que encontraram valores de pH acima de 8,0 para o estuário do Jaguaribe, e por Figueiredo *et al* 2006, que apresentaram valores de pH variando entre 7,95 e 8,75 para o complexo estuarino de Itamaracá - Pernambuco.

A distribuição do pH também varia em resposta à intensa atividade fitoplanctônica, pela assimilação do CO<sub>2</sub> durante o processo fotossintético, que tende a elevar os valores de pH na água. Este fenômeno é consequência principalmente da hidrólise do íon bicarbonato em CO<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup> (ESTEVES, 1988).

Na faixa ácida a contribuição é fluvial e na faixa mais alcalina a contribuição é marinha. Os valores de salinidade estão relacionados juntamente com os valores de pH em um mesmo gráfico (por campanha) para melhor visualização da distribuição espaço-temporal (ver figura 3.1).



**Figura 3.1** - Variação espaço-temporal (três campanhas) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

O pH das águas do estuário teve uma distribuição longitudinal ideal para ambiente estuarino, com valores mais baixos nas estações 1 e 2 (à montante) e valores mais elevados nas estações 3 e 4, mais próximas à foz. Os valores menores de pH também ocorreram no mês de maior intensidade pluviométrica.

Em zonas estuarinas o pH das águas se assemelha ao das águas marinhas, podendo chegar até 9,0 e em média 8,2, entretanto, como as águas fluviais são geralmente mais ácidas e os estuários são corpos hídricos intermediários entre essas águas e as marinhas, o pH das águas dos estuários quase sempre se encontram entre uma faixa ligeiramente ácida (acima de 6,0) passando para ligeiramente alcalina (7,0 a 7,5), até alcalinas (acima de 7,5), resultando que na maioria das condições estuarinas exista um gradiente de pH aumentando com a salinidade, fato que neste estudo foi observado nas campanhas 4 e 5, onde os aumentos de pH e salinidade ocorreram no sentido nascente (estação 1) para a foz (estação 4). O pH do sistema estuarino em estudo se encontra concordando com outros sistemas onde existe a mistura de água doce com água salgada.

### 3.1.2 Salinidade e pH nas águas intersticiais

#### 3.1.2.1 Salinidade na água intersticial

Nas amostras de águas intersticiais extraídas no laboratório (3 amostras por perfil de sedimento, representando superfície, meio e fundo), já descritas no item 2.2.2 da parte experimental, foram determinados os parâmetros salinidade e pH. Esses valores estão dispostos nas tabelas 3.2 e 3.3.

A salinidade foi analisada em quatro das cinco campanhas. Na 2ª campanha, as amostras foram perdidas, mesmo assim optou-se por deixar a coluna do parâmetro salinidade sem os dados para não desobedecer ao modelo da tabela, uma vez que em todas as outras tabelas os dados de outros parâmetros para a campanha 2 estão disponibilizados.

A salinidade nas águas intersticiais (tabela 3.2) variou de 9,80‰ a 46,00‰ em toda a amostragem, com variações de 16,40‰ nos períodos chuvosos (campanhas de fevereiro/07 e fevereiro/08), e de 9,80‰ a 46,00‰ nos períodos secos (campanhas de agosto/07 e novembro/07).

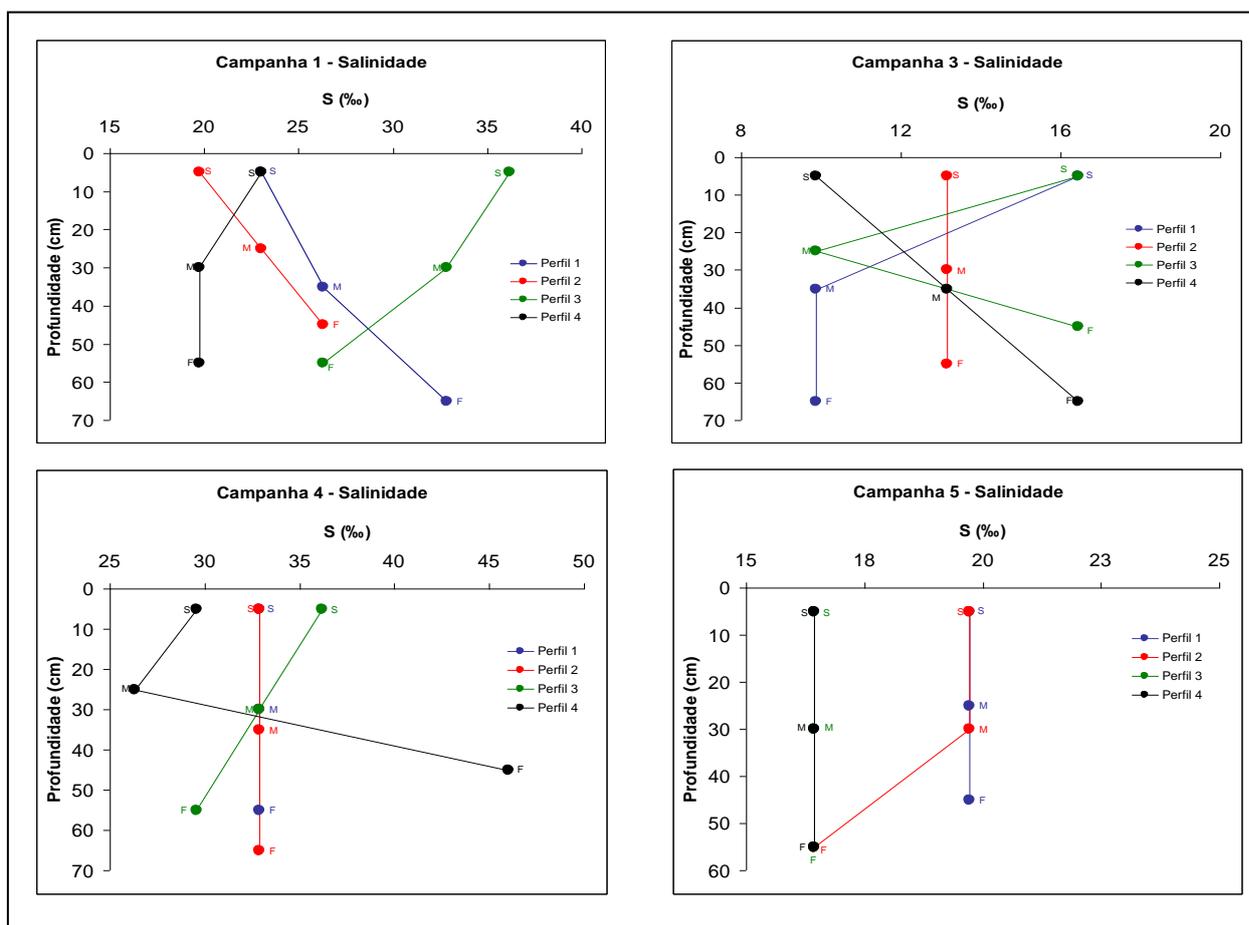
**Tabela 3.2** – Valores de salinidade (quatro campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Amostragem		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Fev/07	Mai/07	Ago/07	Nov/07	Fev/08
		Sal. (‰)				
Estação 1	P1-S	23,00	NR	16,40	32,80	19,70
	P1-M	26,20	NR	9,80	32,28	19,70
	P1-F	32,80	NR	9,80	32,28	19,70
Estação 2	P2-S	19,60	NR	13,10	32,28	19,70
	P2-M	23,00	NR	13,10	32,28	19,70
	P2-F	26,20	NR	13,10	32,28	16,40
Estação 3	P3-S	36,20	NR	16,40	36,20	16,40
	P3-M	32,80	NR	9,80	32,80	16,40
	P3-F	26,20	NR	16,40	29,60	16,40
Estação 4	P4-S	23,00	NR	9,80	29,60	16,40
	P4-M	19,60	NR	13,10	26,20	16,40
	P4-F	19,60	NR	16,40	46,00	16,40

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil. NR = não realizada.

Observaram-se diferenças significativas nos pontos de amostragem para salinidade a diferentes profundidades do sedimento, mas sem que se notasse uma distribuição seqüenciada em direção ao fundo, nem em direção à superfície do perfil de sedimento. Com relação à sazonalidade, os valores mais altos de salinidade ocorreram na campanha de período mais seco (novembro/07) e os levemente altos em uma das campanhas de início de período chuvoso (fevereiro/07). Na campanha de período chuvoso (maio/07) por motivos técnico-operacionais não foi possível determinar a salinidade, mas espera-se que nesta estação do ano, os valores se registrassem mais baixos.

Fatores ambientais como precipitação pluviométrica, evaporação e intrusão salina influenciam na distribuição dos valores de salinidade.



**Figura 3.2** - Diagramas mostrando valores de salinidade (quatro campanhas) nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Os valores de salinidade na água intersticial encontrados em quatro meses durante um ano apresentaram diferenças acentuadas. Essas diferenças encontram explicações nas influências das chuvas e dos ventos, além da evaporação. O padrão

temporal de variação da salinidade nas águas intersticiais não foi o mais freqüente neste estuário, ou seja, aquele de se esperar encontrar águas mais doces no período chuvoso e águas mais salgadas na estiagem. Na campanha de novembro/07 (período mais seco), encontraram-se os esperados valores mais altos de salinidade, porque as evaporações na estiagem são mais intensas deixando maiores concentrações de sais na água, entretanto, valores de salinidade de duas campanhas em início de período chuvoso (fevereiro/07 e fevereiro/08) registraram salinidade um tanto diferenciada, com águas salgadas em fevereiro/07 e mais salobras em fevereiro/08.

### 3.1.2.2 pH nas águas intersticiais

Os valores de pH nas águas intersticiais (ver tabela 3.3 e figura 3.3) tiveram uma amplitude de 6,05 a 8,38 (campanhas de período chuvoso) e de 6,00 a 8,00 (campanhas de período seco). Da mesma forma que para os valores de salinidade, os valores de pH ao longo dos perfis, também não se distribuíram de forma a crescer ou diminuir em direção à superfície ou em direção ao fundo (70 cm) do testemunho. Observou-se, entretanto que os valores mais alcalinos foram registrados no início do período chuvoso (campanhas de fevereiro/07 e fevereiro/08).

Considerando toda a amostragem, ocorreu moderado aumento de pH (6,05 a 8,38) entre 70 cm de profundidade e a superfície do solo do manguezal. Nesta pesquisa não foi possível determinar o Eh (potencial de oxi-redução) devido a problemas instrumentais, mas é conhecido que em ambientes de manguezais ocorrem variações de valores de Eh oscilando entre escala positiva (valores iguais e superiores a 100 mV), sugerindo ambientes de sedimentos oxidantes e escala negativa (por volta de -160 mV), sugerindo sedimentos redutores, nas regiões superficiais do solo, em profundidades abaixo de 30 cm (SOUZA *et al*, 2003).

**Tabela 3.3** – Valores de pH (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

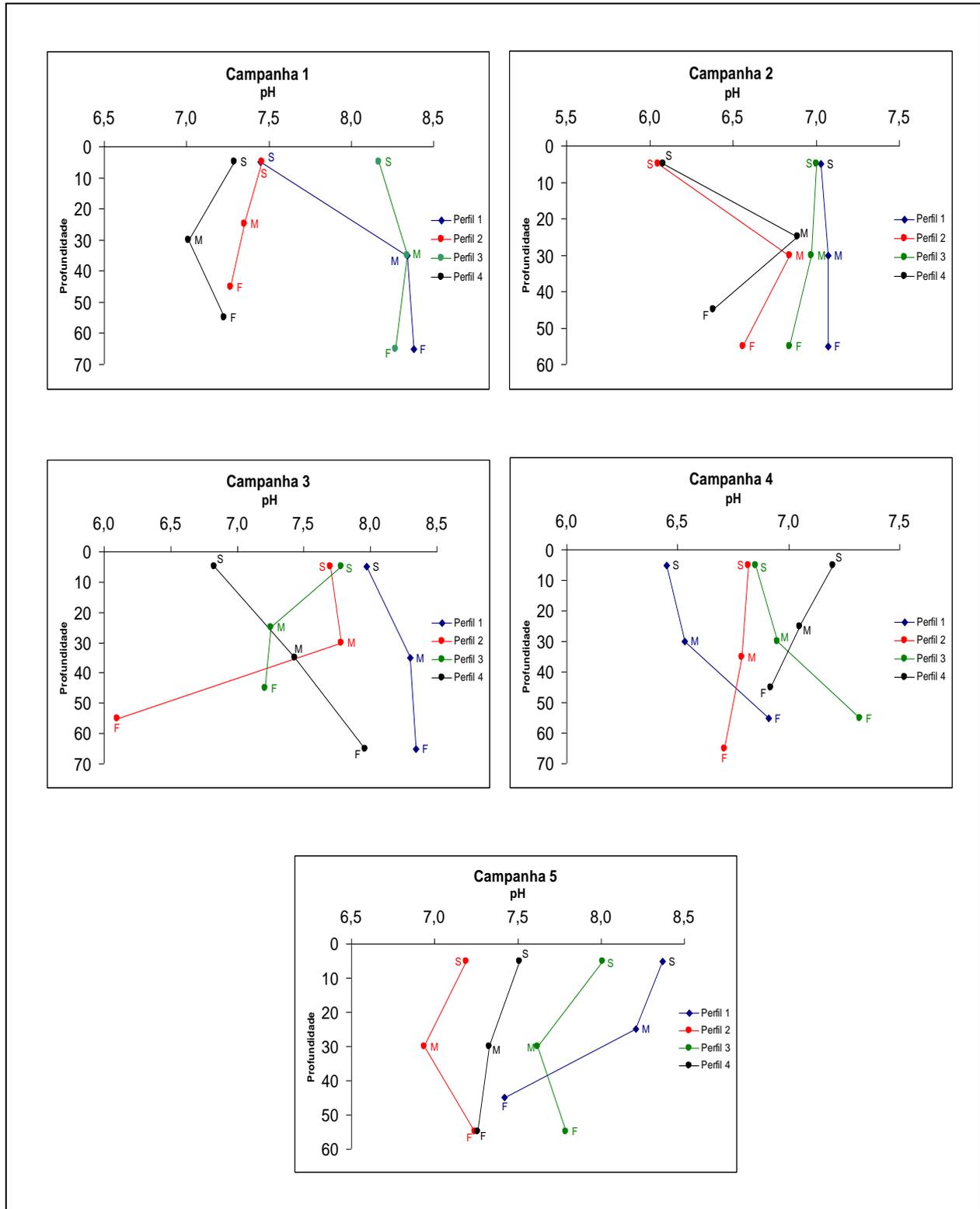
Amostragem		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Fev/07	Mai/07	Ago/07	Nov/07	Fev/08
		pH	pH	pH	pH	pH
Estação 1	P1-S	7,45	7,03	7,97	6,45	8,37
	P1-M	8,34	7,07	8,30	6,53	8,21
	P1-F	8,38	7,07	8,34	6,91	7,42
Estação 2	P2-S	7,46	6,05	7,70	6,82	7,19
	P2-M	7,35	6,84	7,78	6,79	6,94
	P2-F	7,27	6,56	6,10	6,71	7,24
Estação 3	P3-S	8,17	7,00	7,78	6,85	8,01
	P3-M	8,34	6,97	7,25	6,95	7,62
	P3-F	8,27	6,84	7,21	7,32	7,79
Estação 4	P4-S	7,29	6,08	6,83	7,20	7,51
	P4-M	7,01	6,89	7,43	7,05	7,33
	P4-F	7,23	6,38	7,96	6,92	7,26

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.

Os valores de pH para as águas intersticiais estuarinas estiveram sempre mais elevados que para as águas da lâmina d'água no estuário. Valores de pH alcalinos em estuários costumam também ser mais altos nas marés de enchente e nos horários de maior insolação (entre 11 e 15 horas do dia) ou quando o balanço hídrico é negativo, ou seja, (evaporação > precipitação). Como as coletas foram feitas nas marés baixas de enchente ou de vazante, este argumento não se enquadraria para discutir as elevações do pH nestas circunstâncias, entretanto ao se levar em consideração os horários das coletas, estes sim, contribuíram para se constatar valores de pH alcalinos, uma vez que as coletas foram realizadas nesses horários de maior insolação.

Durante as estações chuvosa e seca observou-se uma estreita relação entre os parâmetros salinidade e pH, e entre salinidade e os níveis de maré (sempre baixos). Nas estações secas, a salinidade foi sempre mais alta nos dois ambientes (lâmina d'água e águas intersticiais). Valores de salinidade um tanto distintos em dois períodos sazonais iguais, embora em tempos diferentes, foram registrados nas coletas de fevereiro de 2007 e fevereiro de 2008. Várias explicações podem ser dadas para este fenômeno: a salinidade foi afetada por atividades biológicas, por

reações hidroquímicas, pela mistura de diferentes tipos de águas, além da precipitação e da evaporação.



**Figura 3.3** - Diagramas mostrando valores de pH (cinco campanhas) nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

O pH em todo o meio aquoso apresentou faixas estreitas de valores. Na lâmina d'água, pH de 6,32 a 7,77 e na água intersticial, pH de 6,05 a 8,38. Esses valores oscilaram bastante, especialmente nas águas intersticiais, tornando-se difícil qualquer forma de correlação: ao longo das estações de coleta, dentro de um mesmo perfil, levando-se em conta a profundidade até 70 cm, e com relação aos períodos sazonais (chuvoso e seco). Mesmo assim pode-se inferir que quando o pH aumentou em direção ao fundo do perfil (7 entre 20 perfis), isto se deu provavelmente devido à presença de depósitos de conchas soterradas e em processo de decomposição. Em outros casos, quando o pH diminuiu do topo para o fundo do perfil (9 entre 20 perfis), isto é, a água intersticial aproximando-se de pH 6, são provas de que a matéria orgânica nesse meio também se decompõe, liberando gás carbônico que reage com a água para formar o ácido carbônico e conseqüentemente baixar o pH.

### 3.2 PARÂMETROS QUÍMICOS: NUTRIENTES INORGÂNICOS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO E INTERSTICIAIS DO SOLO DO MANGUEZAL

Nas águas do estuário e nas águas intersticiais foram realizadas as seguintes análises químicas: amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato. Nos trabalhos científicos das áreas de oceanografia química, biogeoquímica marinha e estuarina, e hidrogeoquímica, esses parâmetros são também conhecidos como nutrientes inorgânicos dissolvidos. A tabela 3.4 mostra as concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos nas águas do estuário e as tabelas 3.10, 3.12, 3.13 e 3.14 e 3.16 mostram valores de nutrientes inorgânicos dissolvidos nas águas intersticiais do solo do manguezal.

**Tabela 3.4** – Nutrientes inorgânicos dissolvidos (concentrações em  $\mu\text{M}$ ) em águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) – Amostragem: três campanhas.

Amostragem		$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Si(OH)}_4$	
Campanha 3	início de período seco (agosto/07)	E <sub>1</sub>	86,20	2,77	7,11	4,96	54,20
		E <sub>2</sub>	78,19	2,64	50,18	1,63	31,94
		E <sub>3</sub>	39,19	0,65	12,42	0,45	19,40
		E <sub>4</sub>	20,39	0,38	2,04	1,48	24,33
Campanha 4	período seco (novembro/07)	E <sub>1</sub>	0,96	0,13	0,19	0,45	36,40
		E <sub>2</sub>	6,58	0,23	0,26	0,38	17,34
		E <sub>3</sub>	3,75	0,08	0,29	0,09	23,76
		E <sub>4</sub>	0,55	0,02	0,37	0,02	9,13
Campanha 5	início de período chuvoso (fevereiro/08)	E <sub>1</sub>	33,34	5,28	32,83	0,35	223,34
		E <sub>2</sub>	34,85	3,16	22,63	0,09	151,57
		E <sub>3</sub>	34,36	2,46	17,10	0,06	146,93
		E <sub>4</sub>	30,81	2,43	13,06	0,06	131,85

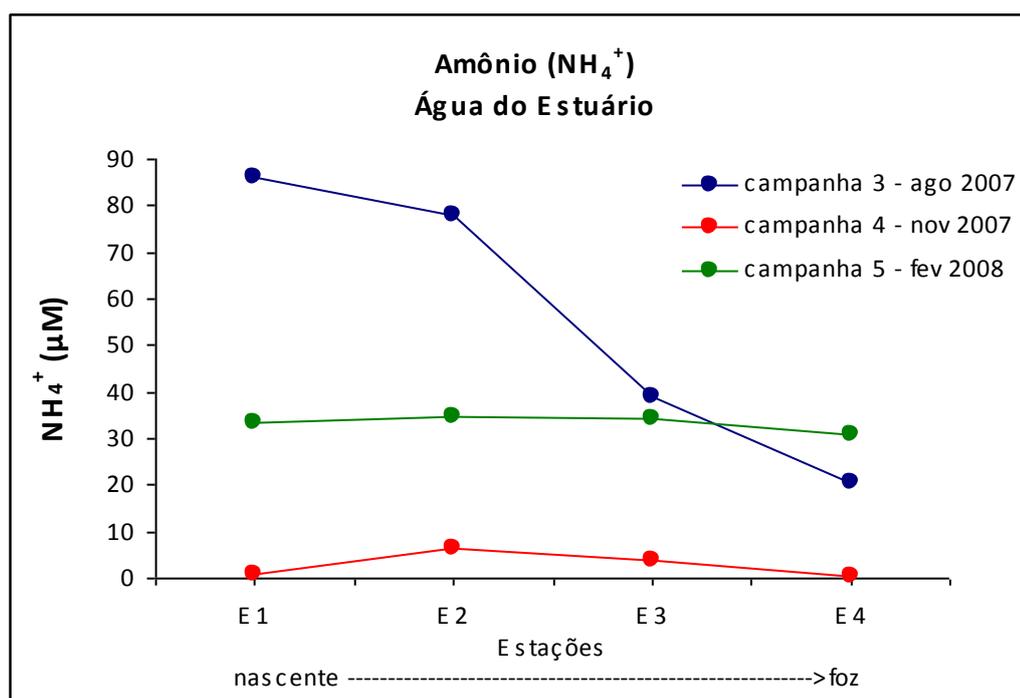
E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> e E<sub>4</sub> correspondem às estações (4 pontos de coleta) e LDM corresponde ao limite de detecção do método

### 3.2.1 Amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato nas águas do estuário.

#### 3.2.1.1 Amônio nas águas do estuário

Assim como a uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), composto orgânico nitrogenado, utilizado como fonte de nitrogênio por algumas espécies de algas, o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é também um bom traçador de poluição urbana recente, principalmente por esgotos domésticos. As distribuições espaço-temporais do íon amônio nas águas do estuário são mostradas na figura 3.4.

A variação sazonal dessa espécie nitrogenada nas águas do estuário foi de 20,39 a 86,20  $\mu\text{M}$ , na campanha de agosto/07 (início de período seco), observando-se concentrações mais baixas na campanha de novembro/07 (período seco), variando de 0,55 a 6,58  $\mu\text{M}$  e mantendo-se quase que constante e com valores intermediários entre as duas primeiras campanhas, de 30,81 a 34,85  $\mu\text{M}$  em fevereiro/08 (início de período chuvoso).



**Figura 3.4** - Variação espaço-temporal do íon amônio nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Ambientes aquáticos em que as concentrações de amônio estejam próximas de 100  $\mu\text{M}$  e até superiores não necessariamente estão poluídos, porque esses sistemas passam por processos de autodepuração e a dinâmica das reações de nitrificação e desnitrificação é intensa. Em toda a amostragem nesta pesquisa, o amônio na água do estuário não ultrapassou esse limite de 100  $\mu\text{M}$ . A tabela 3.5 mostra valores de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em micromoles/litro ( $\mu\text{M}$ ) para águas em diferentes sistemas estuarinos.

**Tabela 3.5** – Valores de amônio em  $\mu\text{M}$  em águas de diferentes sistemas estuarinos

<b>VALORES DE AMÔNIO (<math>\text{NH}_4^+</math>)</b>		
<b>Rio / Estuário</b>	<b>Amônio (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Zaire – África	0,5	VAN BENNEKON, 1978
Mississipi – EUA	< 4,0	DEGENS, 1988
Ganges – Índia	10,0	DEGENS, 1988
Reno – Europa	90,0	CHESTER, 1998
Bermejo – Argentina	1,0 a 27,7	PEDROZO & BONETTO, 1987
Bacanga – São Luís (MA)	1,0 a 100,0	MELO, 1998
Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes domésticos	28,6 a 35,8	BAUMGARTEN, 2003
Lagoa dos Patos (RS), sem aportes antrópicos	13,2 a 16,6	BAUMGARTEN, 2003
Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes industriais	24,5 a 27,3	BAUMGARTEN, 2003
Paciência – Paço do Lumiar (MA)	0,55 a 86,20	Este trabalho

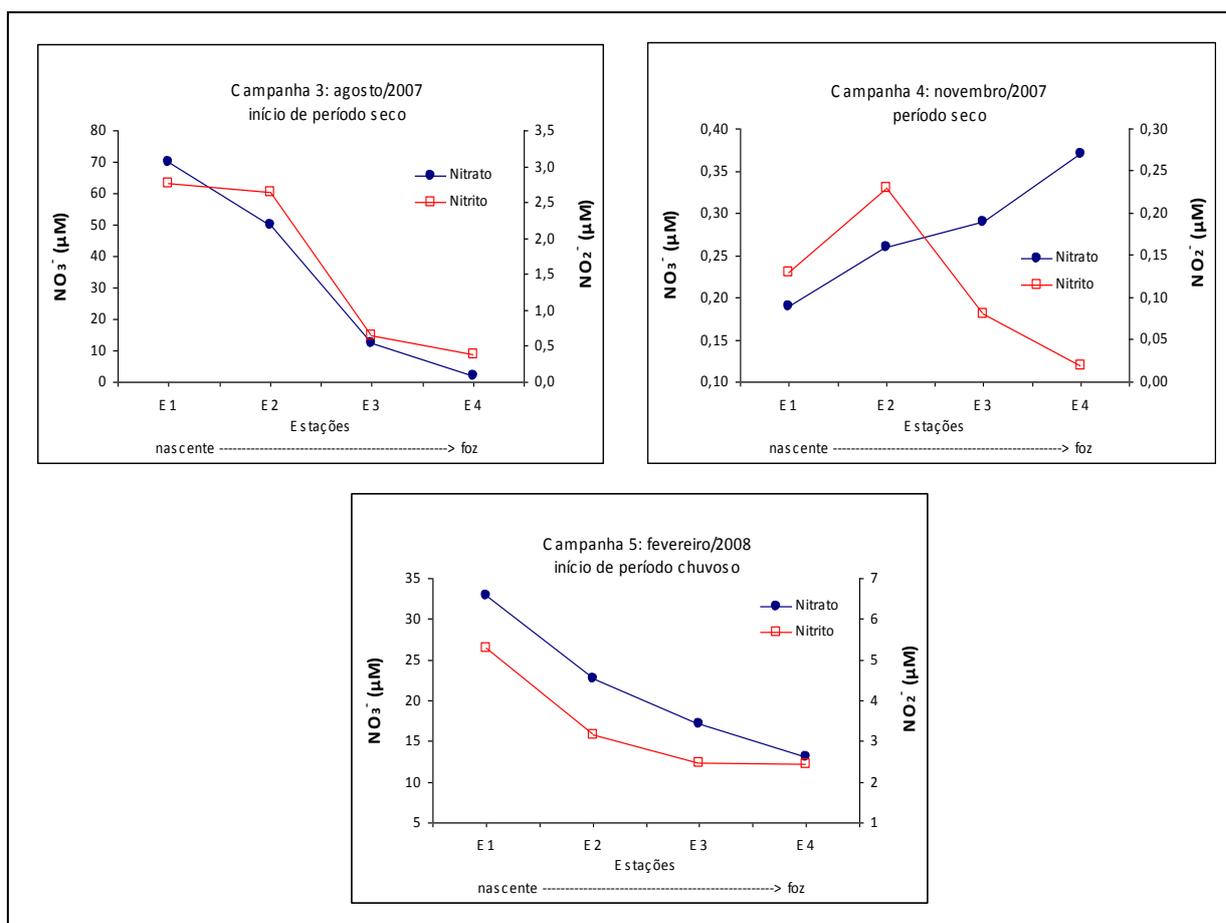
A tabela acima mostra valores de amônio em diversos rios-estuários do mundo. Sabe-se que o Reno é um rio europeu poluído, que em 1993 já apresentava valores médios de  $90 \mu\text{M}$ . O rio Bacanga em São Luis (MA), apresentou valor de até  $100 \mu\text{M}$  de amônio. Muito embora esse valor para o rio Bacanga tenha sido em estações pontuais, próximas a lançamentos de esgotos e que todo o sistema estuarino na época não tinha se caracterizado como poluído, é bom lembrar que em dias atuais, dez anos depois, esse mesmo estuário possa estar poluído, porque nenhum sistema de tratamento de esgotos foi providenciado naquela área.

Valores mais altos de amônio no estuário do rio Paciência (neste estudo) também foram pontuais, em uma única campanha nos pontos 1 e 2, mais próximos a setores urbanos. O rio Paciência é poluído no seu curso mais próximo à nascente, mas ainda tem níveis naturais em vários parâmetros químicos em regiões de médio e baixo estuário (locais onde foi realizada esta pesquisa). Para os valores mais altos do íon amônio nesses dois pontos, é hipotético, mas significativo dizer que os horários de produção de amônio estiveram bem próximos aos horários de consumo, porque no sistema aquático estuarino esse processo de produção e consumo (amônio sendo oxidado a nitrito e finalmente a nitrato) é muito dinâmico.

### 3.2.1.2 Nitrito e nitrato nas águas do estuário

Distribuições espaço-temporais relacionando nitrito e nitrato nas águas do estuário são mostradas na figura 3.5. Os valores de nitrito variaram de 0,02 a 5,28  $\mu\text{M}$  e para o nitrato essa variação foi de 0,19 a 50,18  $\mu\text{M}$ . Observou-se uma variação pouco pronunciada do nitrito, com valores baixos nas três campanhas em que foram coletadas essas águas. Valores baixos de nitrito são explicados devido ao consumo de algumas espécies de fitoplâncton e de certas bactérias ou pelo fato de o nitrito já ter se oxidado a nitrato ou se reduzido a amônio.

As concentrações de nitrato em relação às de nitrito nas águas do estuário mostraram-se sempre maiores, o que era de se esperar, uma vez que o nitrato sempre é mais estável no ambiente estuarino. Nos meses de agosto/07 (início de período seco) e em fevereiro/08 (início de período chuvoso), as concentrações de nitrato estão normais para estuários.



**Figura 3.5** - Variação espaço-temporal relacionando nitrato e nitrito nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Valores muito baixos de nitrito e nitrato nas águas do estuário, registrados na campanha de novembro/07, apesar de estarem acima do limite de detecção do método ( $0,01 \mu\text{M}$  para  $\text{NO}_2^-$  e  $0,05 \mu\text{M}$  para  $\text{NO}_3^-$ ), são valores inferiores aos tipicamente encontrados para estuários (ver valores de nitrato em diferentes sistemas estuarinos – tabela 3.6). O nitrato neste estudo em comparação com outros estuários apresentou uma faixa semelhante de concentrações, com valores bem abaixo somente dos rios-estuários como o Rio Reno (europeu) e o Rio Mississipi (norte-americano), ambos citados na tabela 3.6. Na Europa e Estados Unidos, a maioria dos rios tem altas concentrações de nitrato devido ao uso intensivo de adubos nitrogenados na agricultura (DEGENS, 1988).

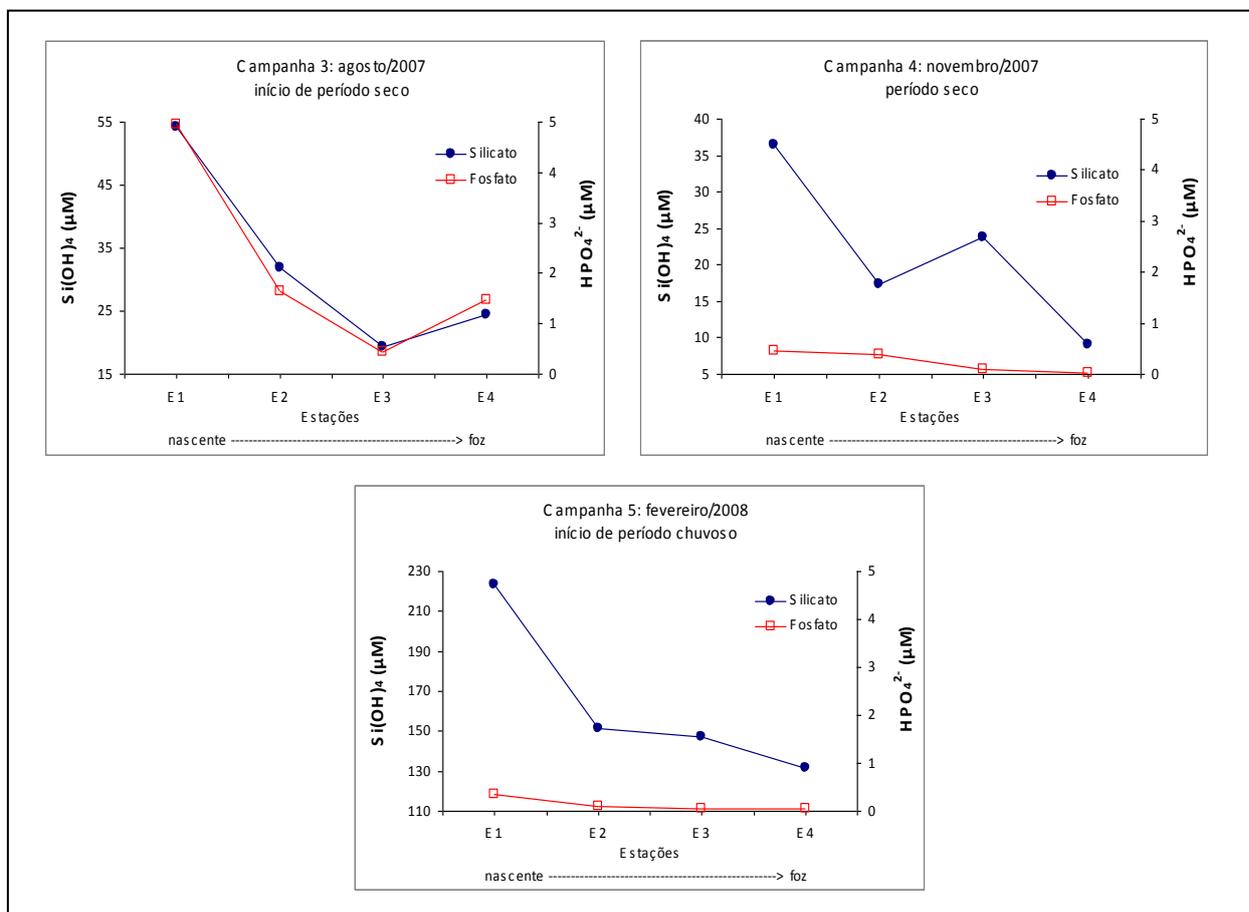
**Tabela 3.6** – Valores de nitrato em  $\mu\text{M}$  em águas de diferentes sistemas estuarinos.

<b>VALORES DE NITRATO (<math>\text{NO}_3^-</math>)</b>		
<b>Rio / Estuário</b>	<b>Nitrato (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Amazonas – Brasil	3,0	GIBBS, 1972
Zaire – África	6,5	VAN BENNEKON, 1978
Changjiang – Japão	10,0 a 75,0	EDMOND, 1985
Mississipi – EUA	160,0	DEGENS, 1988
Reno – Europa	290,0	DEGENS, 1988
Lagoa dos Patos – Brasil	2,0 a 60,0	KANTIN, 1982
Estreito dos Coqueiros (MA)	5,0 a 25,0	TEIXEIRA, 1988
Bacanga – São Luís (MA)	0,9 a 7,41	MELO, 1998
Paciência – Paço do Lumiar (MA)	0,19 a 70,11	Este trabalho

### 3.2.1.3 Ortofosfato e silicato nas águas do estuário

Distribuições espaço-temporais relacionando ortofosfato (fósforo reativo solúvel) e silicato (silício reativo solúvel) nas águas do estuário estão representadas na figura 3.6. O fósforo reativo solúvel ou ortofosfato foi quase ausente considerando a amostragem de três campanhas (variação entre  $0,02$  a  $4,96 \mu\text{M}$ ). Registraram-se baixas e médias concentrações dessa espécie de fósforo somente na campanha de agosto/07 (início de período seco), entre  $0,45$  e  $4,96 \mu\text{M}$ . O fósforo reativo solúvel (ortofosfato) em estuários, além de fontes naturais, tem origem nos materiais esqueléticos de organismos mortos e da própria vegetação. Os esgotos domésticos também podem contribuir para o aumento da concentração de fósforo nas águas,

principalmente considerando a crescente utilização de determinados tipos de detergente contendo polifosfatos.



**Figura 3.6** - Variação espaço-temporal relacionando silicato e fosfato nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Observou-se também que na campanha onde as águas do estuário estiveram mais límpidas (fevereiro/08) os níveis de ortofosfatos foram os mais baixos. A literatura diz que águas claras e transparentes estão associadas a níveis muito baixos de fosfatos ou ausência total destes, muito embora existindo nesse meio certa quantidade em espécies de algas, elas estão em quantidade muito baixas. A água do estuário em estudo não chega a ser transparente, entretanto passa-se a considerar que o horário em que foram realizadas as análises a partir da hora em que as amostras chegaram ao laboratório possa ter comprometido os resultados, ou seja, deixando os valores desse parâmetro abaixo dos níveis esperados. A tabela 3.7 mostra valores de ortofosfatos (fósforo reativo solúvel) em  $\mu\text{M}$ , em diferentes sistemas estuarinos.

**Tabela 3.7** - Valores de fósforo reativo solúvel (fosfato) em  $\mu\text{M}$  em águas de diferentes sistemas estuarinos.

<b>VALORES DE FOSFATO (<math>\text{HPO}_4^{2-}</math>)</b>		
<b>Rio / Estuário</b>	<b>Fosfato (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Amazonas – Brasil	0,4	GIBBS, 1972
Zaire – África	0,7	VAN BENNEKON, 1978
Ganges – Índia	2,0 a 4,0	DEGENS, 1988
Mississipi – EUA	2,8	DEGENS, 1988
Reno – Europa	12,0	DEGENS, 1988
Lagoa dos Patos – Brasil	0,5 a 9,0	KANTIN, 1982
Estreito dos Coqueiros (MA)	0,5 a 2,0	TEIXEIRA, 1988
Bacanga – São Luís (MA)	0,15 a 12,0	MELO, 1998
Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes domésticos	5,6 a 7,3	BAUMGARTEN, 2003
Lagoa dos Patos (RS), sem aportes antrópicos	1,9 a 5,5	BAUMGARTEN, 2003
Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes industriais	11,4 a 14,2	BAUMGARTEN, 2003
Paciência – Paço do Lumiar (MA)	0,02 a 4,96	Este trabalho

As águas de estuário em estudo estão classificadas como salobras por apresentar salinidade entre 0,5 a 30 ‰ segundo CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005). A resolução Nº 357 de 17/03/2005 do CONAMA classifica águas de rios, lagos, lagoas e estuários em águas doces, salobras e salinas e estabelece valores limites para parâmetros físico-químicos, químicos e bacteriológicos.

Do ponto de vista das condições de qualidade das águas do estuário para uso de recreação de contato primário, cultivo de moluscos bivalves destinado à alimentação humana, uso da água para irrigação de hortaliças e outros fins, a resolução CONAMA em discussão estabelece valores padrões limites para esses tipos de águas. Os parâmetros químicos analisados nesta pesquisa (nitrito, nitrato, amônio e fosfato) se encontram em parte dentro dos valores limites estabelecidos pelo CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 357 de 17/03/2005 (BRASIL, 2005).

Os resultados dos parâmetros químicos desta pesquisa, realizados nas águas do estuário Paciência estão discriminados na tabela 3.8 e comparados com os valores limites padrão permitidos pelo CONAMA (BRASIL, 2005).

**Tabela 3.8** – Valores das concentrações em mg/L dos parâmetros químicos nas águas do estuário do Rio Paciência e parâmetros químicos padronizados pelo CONAMA.

Espécies Analisadas	Faixa de valores em mg.L <sup>-1</sup> encontrados nas águas do estuário Paciência	Valores limites padrões em mg.L <sup>-1</sup> estabelecidos pela Resolução 357 – CONAMA (BRASIL, 2005)
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	2,8 x 10 <sup>-4</sup> a 7,3 x 10 <sup>-2</sup>	7,0x10 <sup>-2</sup>
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	2,6 x 10 <sup>-3</sup> a 7,0 x 10 <sup>-1</sup>	4,0 x 10 <sup>-1</sup>
Amônio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	7,7 x 10 <sup>-3</sup> a 1,20	4,0 x 10 <sup>-1</sup>
Fosfato (HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	6,2 x 10 <sup>-4</sup> a 0,15	0,124

A tabela 3.4 apresentou os valores desses parâmetros químicos em µmol.L<sup>-1</sup> (µM) e na tabela acima esses valores foram convertidos para mg.L<sup>-1</sup> para efeito de comparação com os valores do CONAMA. A maioria das amostras está com valores dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA e, uma amostra apenas, em cada parâmetro, ultrapassou um pouco esses limites, revisando a tabela 3.4.

O parâmetro silicato não se encontra inserido na listagem de parâmetros químicos do CONAMA. O silício reativo solúvel não se caracteriza como um composto poluente ou contaminante em nenhum tipo de ambiente.

As concentrações de silício reativo solúvel (silicato) nas águas do estuário variaram de 9,13 a 223,34 µM (ver figura 3.6). Nas três campanhas em que foram realizadas análises de silicato na água do estuário, observou-se concentrações maiores dessa espécie (131 a 223 µM – tabela 3.4) no mês de fevereiro/08 (início de período chuvoso), período em que ocorreu o maior aporte de águas fluviais, pois estas carregam boa parte de acumulações de componentes arenosos e síltico-argilosos em relação às outras duas campanhas (agosto e novembro – períodos mais secos).

O comportamento do silício está sujeito aos processos físicos de diluição de águas fluviais de maior concentração em silício com águas costeiras marinhas de baixos teores do mesmo, mas também devido ao consumo biológico na coluna d'água, que é compensado pelo fluxo a partir do sedimento no processo de reciclagem do silicato (BERREDO *et al*, 2003).

Essas altas concentrações de silício também estão relacionadas com a lixiviação e com o fluxo e refluxo dos sedimentos.

A tabela 3.9 mostra valores deste parâmetro em  $\mu\text{M}$  nesta pesquisa e em outras regiões estuarinas.

**Tabela 3.9** - Valores de silício reativo solúvel (silicato) em  $\mu\text{M}$  em águas de diferentes sistemas estuarinos.

<b>VALORES DE SILICATO [Si(OH)<sub>4</sub>]</b>		
<b>Rio / Estuário</b>	<b>Silicato (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Amazonas – Brasil	2,0 a 187,0	EDMOND, 1983
Mississipi – EUA	90,0	DEGENS, 1988
Reno – Europa	100,0	DEGENS, 1988
Ganges – Índia	167,0	DEGENS, 1988
Zaire – África	166,0	VAN BENNEKON, 1978
Lagoa dos Patos – Brasil	5,0 a 65,0	KANTIN, 1982
Estreito dos Coqueiros (MA)	30,0 a 280,0	TEIXEIRA, 1988
Bacanga – São Luís (MA)	19,0 a 196,0	MELO, 1998
Estuário da Lagoa dos Patos (RS), sem aportes antrópicos	13,2 a 16,6	BAUMGARTEN, 2003
Estuário da Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes domésticos	28,6 a 35,8	BAUMGARTEN, 2003
Estuário da Lagoa dos Patos (RS), com aportes de efluentes industriais	24,5 a 27,3	BAUMGARTEN, 2003
Paciência – Paço do Lumiar (MA)	9,13 a 223,0	Este trabalho

Observa-se que o silicato é um parâmetro que em muitos sistemas estuarinos ultrapassa a concentração de 100  $\mu\text{M}$ . Essa espécie não se caracteriza como um indicador de poluição, e valores mais altos que 100  $\mu\text{M}$  também são regenerados dentro do estuário. Segundo Kaul e Froelich, 1984, a sílica dissolvida no estuário é retirada por atividades biológicas e quantitativamente dissolvida para a coluna d'água.

O comportamento do silicato (silício reativo solúvel) no ambiente aquático é praticamente conservativo, o que significa dizer que está sujeito apenas aos

processos físicos de diluição de águas fluviais de maior concentração em silício com águas costeiras marinhas de baixos teores do mesmo (MELO, 2002).

Segundo Chester, 1990, o comportamento conservativo não se explica somente pelo processo físico de mistura e diluição, mas também porque ocorre o consumo biológico na coluna d'água que é compensado pelo fluxo a partir do sedimento no processo de reciclagem do silicato. Os valores de silício reativo solúvel (silicato) para o sistema estuarino do rio Paciência (esta pesquisa) estão na faixa esperada para a região, lembrando que a concentração 223  $\mu\text{M}$ , é um valor que ultrapassou os 200  $\mu\text{M}$  em um único ponto em toda a amostragem.

#### 3.2.1.4 Correlações entre salinidade e parâmetros químicos nas águas do estuário

Correlações entre parâmetros químicos (nutrientes inorgânicos) com a salinidade numa faixa entre 8,21 a 37‰ também foram feitas para sugerir a dinâmica desses nutrientes no meio aquático e inferir sobre transferência ou remoção deles da coluna d'água para regiões próximas e/ou ocorrência de nitrificação ou desnitrificação na coluna d'água.

Nas águas do estuário essas correlações foram realizadas em três campanhas (ver figura 3.7) em virtude de ausência de resultados de salinidade nas duas primeiras campanhas (fevereiro/07 e maio/07).

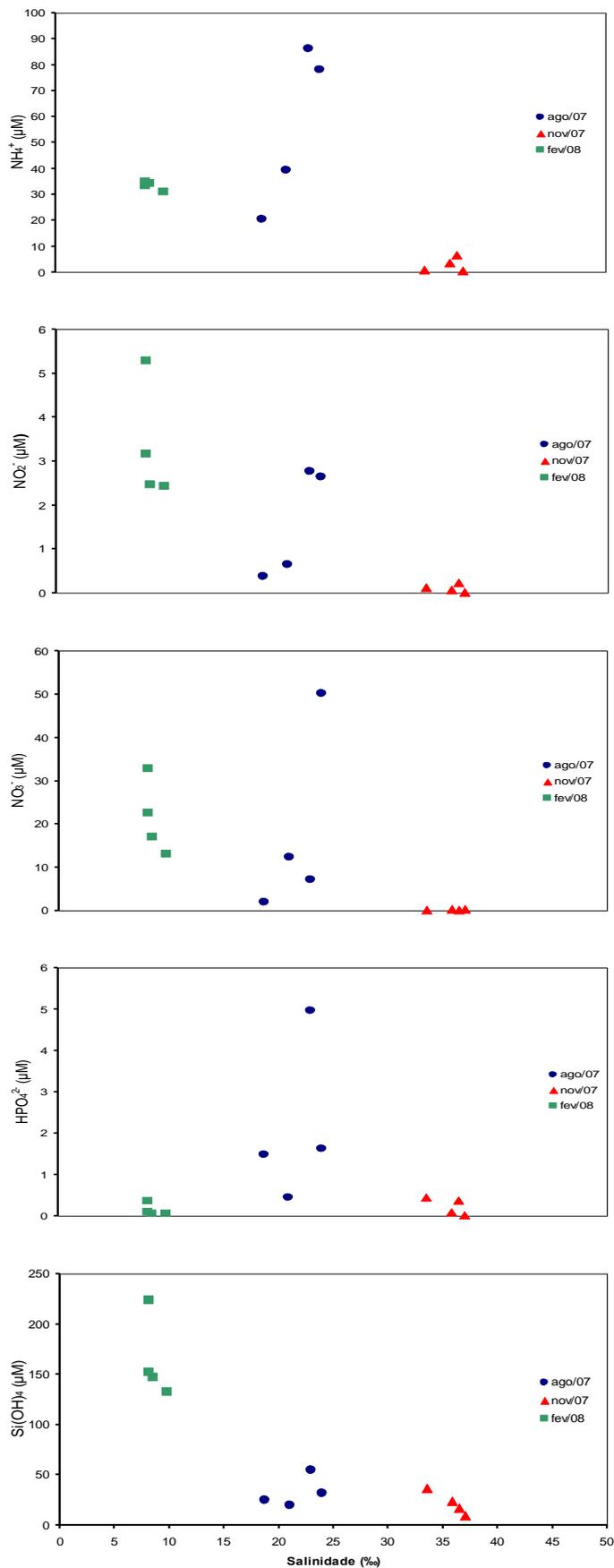


Figura 3.7 Correlações salinidade e parâmetros químicos nas águas do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Onde as águas mostraram salinidade mais elevadas (período de estiagem intensa – novembro/07), todos os nutrientes revelaram concentrações mais baixas; onde as águas mostraram salinidade mais baixa (campanha de fevereiro/08) os nutrientes dissolvidos  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Si(OH)}_4$ , revelaram concentrações mais elevadas e os valores intermediários de salinidade (campanha de agosto/07) deixaram os valores de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  mais elevados. Mudanças bruscas de concentrações de nitrato sugerem múltiplas fontes de nutrientes para o estuário e excesso desse nutriente com salinidade alta sugere ocorrência de processos de nitrificação. Isto não ocorreu com o nitrato em estudo, uma vez que quando a salinidade foi mais elevada, os níveis caíram, isto é, ocorrendo principalmente reações de desnitrificação e déficit de nitrato em águas com salinidade média (o exemplo dos valores na campanha de agosto/07) indicam transferência ou remoção do nitrato para outro ambiente, ou seja, o sedimento de fundo do estuário.

A distribuição do parâmetro fosfato ocorreu semelhante à do amônio, com concentrações mais elevadas na campanha de agosto/07 (início de estiagem). Essa semelhança não tem uma correlação positiva, porque os valores do amônio são típicos de ambiente estuarino, mas os valores de fosfato estão bem abaixo dos valores mais normais para estuários.

A distribuição do silicato com níveis mais elevados na campanha de fevereiro/08 (início de período chuvoso) e mais baixa na estiagem (novembro/07) coincidiu com as distribuições de nitrito e nitrato, o que significa dizer que o nitrato e o nitrito estiveram participando dos processos de nitrificação ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ), quando as concentrações foram mais altas.

O silicato apesar de ser um parâmetro conservativo no ambiente aquático teve suas concentrações mais elevadas quando os níveis de salinidade foram mais baixos, isto é, silicato mais dissolvido na coluna d'água. Níveis mais baixos de silicato ocorreram em salinidade mais alta. O déficit de silício reativo solúvel na coluna d'água no período de estiagem (campanhas de agosto e novembro/07) refletiu a participação de maior aporte de águas salinas do mar aberto (salinidades mais altas) e ausência de chuvas que trazem o silício de origem continental. No período chuvoso notou-se o estuário com concentrações mais elevadas dessa espécie.

### 3.2.2 Amônio, nitrito, nitrato, fosfato e silicato nas águas intersticiais

As tabelas 3.10, 3.12, 3.13, 3.14 e 3.16 mostram os valores desses parâmetros químicos nas águas intersticiais do solo do manguezal nos perfis de sedimento, referentes a três (3) amostras por estação de coleta (na superfície, no meio e no fundo de cada perfil: testemunho de sedimento).

#### 3.2.2.1 Amônio nas águas intersticiais

Após observar toda a amostragem do íon amônio nas águas intersticiais (cinco campanhas – tabela 3.10), verifica-se que as variações nas concentrações desse íon não apresentaram um padrão sazonal muito definido, notadamente registraram-se valores mais baixos nos dois meses de fevereiro (início de período chuvoso – 1ª e 5ª campanha), exceto no perfil 1 da 5ª campanha, onde os valores foram mais altos. Observou-se diferenças mais significativas e acidentais (valores muito baixos em relação aos demais) nos perfis 2 e 4 em todas as campanhas, e na campanha de maio (período chuvoso mais intenso), os valores nas concentrações de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) registraram-se nos mais altos (ver figura 3.8).

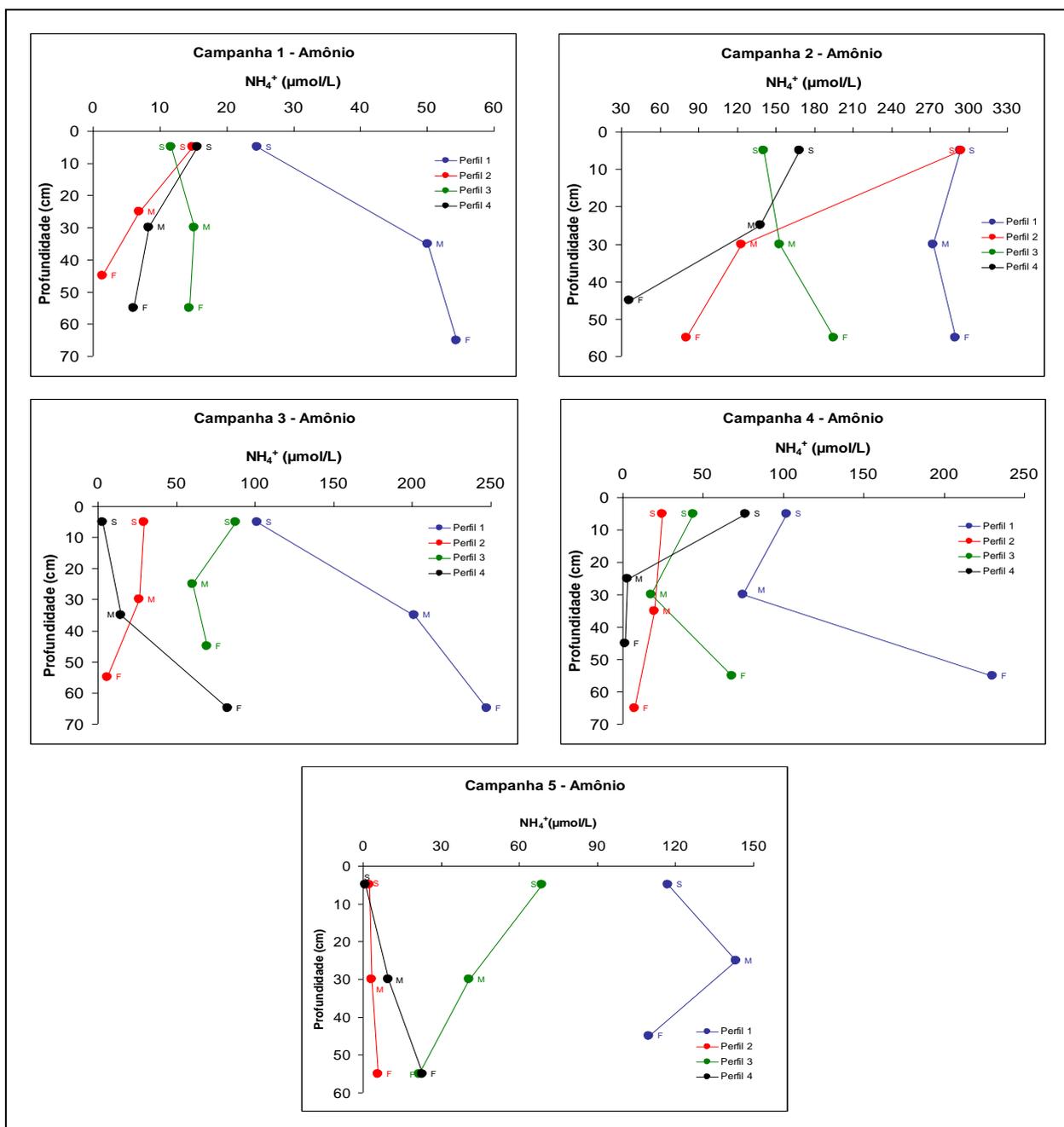
Com relação à verticalidade dos perfis, as concentrações também não foram fiéis a valores crescentes ou decrescentes da superfície para o fundo ou vice-versa; entretanto, ao longo do estuário, as concentrações do amônio estiveram sempre mais altas na estação 1 (mais próxima à nascente), mas nem sempre mais baixas em direção à foz (estação 4). Os valores mais baixos se intermediaram entre as estações 2 e 4.

**Tabela 3.10** – Valores de amônio (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Amostras		Camp 1 Fev/07	Camp 2 Mai/07	Camp 3 Ago/07	Camp 4 Nov/07	Camp 5 Fev/08
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µM)				
Estação 1	P1-S	24,61	293,25	101,36	102,10	117,03
	P1-M	50,14	272,57	201,28	75,08	143,26
	P1-F	54,37	289,82	247,48	230,52	109,93
Estação 2	P2-S	14,88	293,94	29,27	24,50	2,35
	P2-M	6,94	123,62	26,55	19,82	3,29
	P2-F	1,41	80,55	5,98	7,55	5,90
Estação 3	P3-S	11,66	140,82	87,85	44,05	68,75
	P3-M	15,21	152,94	60,45	17,82	40,89
	P3-F	14,42	195,25	69,39	67,83	21,53
Estação 4	P4-S	15,68	168,59	2,84	76,66	1,00
	P4-M	8,41	138,17	14,88	3,09	9,75
	P4-F	6,07	36,07	82,87	1,47	22,81

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.

Foram significativas as diferenças entre as concentrações de amônio nas águas intersticiais a diferentes profundidades, distinguindo-se três grupos: aqueles onde o amônio aumentou da superfície para o fundo do perfil (8 perfis numa amostragem de 20 perfis); aqueles onde o amônio diminuiu da superfície para o fundo (num total de 8 perfis) e um último grupo onde as concentrações estiveram distribuídas de forma mais mista, ora aumentando ora diminuindo em direção ao centro do perfil em 4 perfis (a 25, 30 ou 35 cm da superfície do solo).

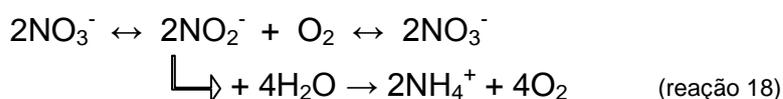


**Figura 3.8** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon amônio nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Onde as concentrações de amônio foram mais elevadas (em direção ao fundo da coluna sedimentar), isso pode ter ocorrido em consequência de menor assimilação pelos produtores primários, aumento da compactação e estabilidade química dos sedimentos. Ocorrendo isso o amônio formado é conservado, tornando menor o intercâmbio e a difusão molecular desse nutriente para a interface (águas).

sedimento) e onde o amônio revelou-se mais baixo, o ambiente esteve realizando os processos de oxidação (amônio se oxidando a nitrito e posteriormente a nitrato).

As águas intersticiais do solo do manguezal quando comparadas com as águas do estuário, são sempre mais ricas em amônio, pois esse ambiente é sempre mais redutor que a lâmina d'água, ocorrendo mais as reações de desnitrificação (formação do íon amônio), aqui esquematizadas:



A maior parte (> 60%) do nitrogênio inorgânico dissolvido, que pode ser representado por (NID= $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$ ) na água intersticial dos manguezais é constituída por amônio. A fixação do nitrogênio molecular da atmosfera por cianobactérias, assim como a mineralização da matéria orgânica nitrogenada também são responsáveis por produzirem o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em excesso. A tabela 3.11 mostra valores de amônio em micro moles por litro ( $\mu\text{M}$ ) para águas intersticiais em diferentes sistemas estuarinos.

**Tabela 3.11** – Valores de amônio em  $\mu\text{M}$  para águas intersticiais de sedimentos de manguezal em diferentes sistemas estuarinos

VALORES DE AMÔNIO ( $\text{NH}_4^+$ )			
Rio - estuário	Faixa de concentrações ( $\mu\text{M}$ )	Referência	Perfil sedimentar Prof. (cm)
Manguezal-estuário da Lagoa dos Patos (RS) Com aportes de efluentes domésticos Sem aportes antrópicos Com aportes de efluentes industriais	190,3 a 801,3  147,5 a 958,1 150,3 a 518,3	BAUMGARTEM, 2003	38 cm
Manguezal-estuário Ig. Nunca Mais - Raposa (MA) Período seco Período chuvoso	4,15 a 25,45 2,05 a 15,85	MELO, 2002	70 cm
Manguezal-estuário Paciência – Paço do Lumiar (MA) Período chuvoso Período seco	1,00 a 293,25 2,84 a 247,48	Este trabalho	70 cm

## 3.2.2.2 Nitrito e nitrato nas águas intersticiais

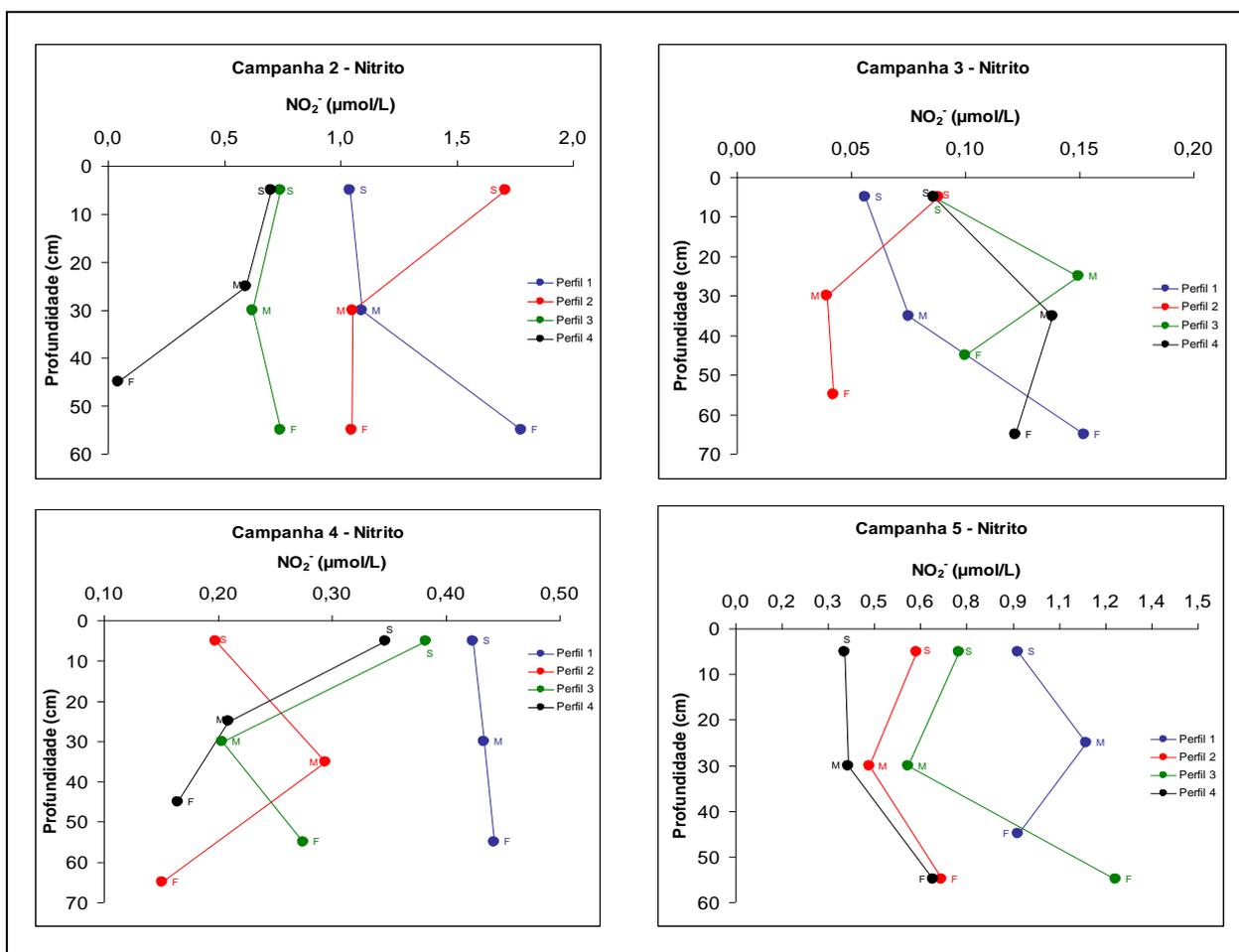
Assim como nas águas mais livres (rios e estuários), nas águas intersticiais do sedimento, os íons nitrito (tabela 3.12 e figura 3.9) e nitrato (tabela 3.13 e figura 3.10) se encontram de forma muito dinâmica dentro do processo de oxidação-redução. Dessas duas espécies nitrogenadas, o nitrato nas águas intersticiais quase sempre se encontrou em maiores concentrações, por ser a espécie mais estável em ambiente aquoso.

Comparando concentrações das duas espécies em nível de períodos sazonais, as águas intersticiais estiveram mais concentradas em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na maioria dos perfis (amostragem em profundidade) em três das cinco campanhas. Onde o nitrito foi mais elevado, o aumento não ocorreu em todas as estações de coleta, portanto, o ambiente do ponto de vista de interpretação do ciclo do nitrogênio nas águas intersticiais se caracterizou em parte redutor e em parte oxidante.

**Tabela 3.12** – Valores de nitrito (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Amostras		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Fev/07	Mai/07	Ago/07	Nov/07	Fev/08
		$\text{NO}_2^-$ ( $\mu\text{M}$ )				
Estação 1	P1-S	< LMD	1,04	0,06	0,42	0,92
	P1-M	< LMD	1,09	0,08	0,43	1,14
	P1-F	< LMD	1,78	0,15	0,44	0,92
Estação 2	P2-S	< LMD	1,71	0,09	0,20	0,59
	P2-M	< LMD	1,05	0,04	0,29	0,44
	P2-F	< LMD	1,05	0,04	0,15	0,67
Estação 3	P3-S	< LMD	0,74	0,09	0,38	0,72
	P3-M	< LMD	0,62	0,15	0,20	0,56
	P3-F	< LMD	0,74	0,10	0,28	1,23
Estação 4	P4-S	< LMD	0,70	0,09	0,35	0,35
	P4-M	< LMD	0,59	0,14	0,21	0,37
	P4-F	< LMD	0,04	0,12	0,17	0,64

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.



**Figura 3.9** - Variação espaço-temporal (quatro campanhas) do íon nitrito nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Considerando-se em particular somente a dinâmica dos dois nutrientes ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) ao longo dos perfis (superfície, meio e fundo), pode-se inferir que por campanha todo o médio estuário estudado no compartimento águas intersticiais, se comportou como um ambiente oxidante, entretanto, interpretando os valores das três espécies nitrogenadas (nitrogênio inorgânico dissolvido =  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ ), o compartimento águas intersticiais se comportou como um ambiente redutor, devido às taxas de amônio, que estiveram bem superiores às de nitrito e nitrato.

**Tabela 3.13** – Valores de nitrato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Amostras		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Fev /07	Mai/07	Ago/07	Nov/07	Fev/08
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)				
Estação 1	P1-S	0,24	0,22	0,87	0,42	1,02
	P1-M	0,90	0,78	0,72	0,09	2,46
	P1-F	0,31	1,33	0,48	0,18	4,54
Estação 2	P2-S	0,26	0,73	0,70	0,37	1,29
	P2-M	0,28	0,45	0,66	0,28	1,26
	P2-F	0,22	1,00	0,53	0,34	1,19
Estação 3	P3-S	0,89	0,42	0,54	0,19	1,81
	P3-M	1,05	0,73	0,39	0,72	1,81
	P3-F	0,17	0,73	0,48	0,60	1,33
Estação 4	P4-S	0,14	0,64	0,39	0,41	1,29
	P4-M	0,24	2,12	0,35	0,38	1,84
	P4-F	0,08	1,22	0,59	0,56	1,02

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.

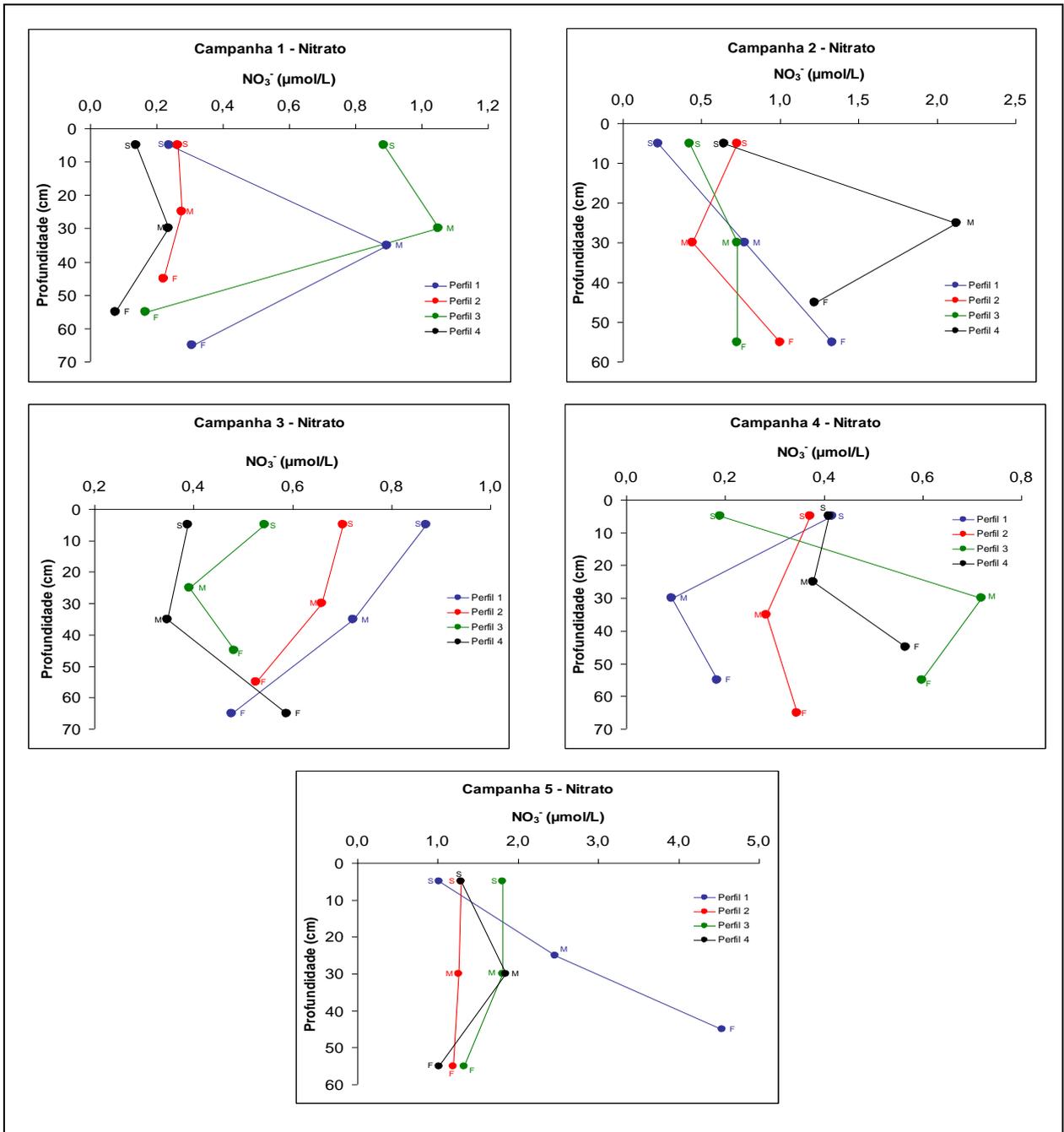


Figura 3.10 - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon nitrato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

## 3.2.2.3 Fosfato na águas intersticiais

As concentrações de fosfato nas águas intersticiais, analisadas como ortofosfato- $\text{HPO}_4^{2-}$ , variaram acentuadamente nas duas primeiras campanhas e mais bruscamente nas outras três campanhas (ver tabela 3.14). A 1ª campanha mostrou resultados próximos nos dois perfis em que o fósforo esteve presente (valores médios de 1,45  $\mu\text{M}$  na estação 1 e de 5,49  $\mu\text{M}$  na estação 3) e na 2ª campanha, os valores não foram tão distanciados, com exceção do perfil 2 (com mínimo de 0,73 e máximo de 14,80  $\mu\text{M}$ ).

**Tabela 3.14** – Valores de fosfato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

Amostras		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Fev/07	Mai/07	Ago/07	Nov/07	Fev/08
		$\text{HPO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{M}$ )				
Estação 1	P1-S	5,49	6,33	15,97	12,16	22,38
	P1-M	4,57	7,62	17,15	5,94	20,21
	P1-F	6,41	7,87	22,55	3,04	7,98
Estação 2	P2-S	0,00	14,80	0,05	2,28	0,45
	P2-M	0,00	4,90	1,00	3,96	0,63
	P2-F	0,00	0,73	0,52	3,12	0,81
Estação 3	P3-S	1,45	5,46	9,92	4,04	6,12
	P3-M	1,33	1,45	13,19	13,69	6,19
	P3-F	1,58	2,22	5,76	3,46	7,13
Estação 4	P4-S	0,00	8,00	0,24	2,84	2,47
	P4-M	0,00	3,52	1,45	0,05	0,98
	P4-F	0,00	1,63	2,75	0,05	13,95

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.

Nas outras três campanhas, o fosfato mostrou valores distantes de um perfil para outro, mas com valores próximos dentro do mesmo perfil e em nível de profundidade. A espécie fosfato não teve comportamento uniforme no sentido de aumento ou decréscimo de suas concentrações, ou seja, ora os níveis estiveram

mais altos na superfície, ora no meio do perfil, ora em direção ao fundo do perfil. A faixa de variação em toda a amostragem foi de 0,05 a 22,55  $\mu\text{M}$ .

Em nível de período sazonal, o fosfato registrou seus maiores valores no mês de agosto/07 e fevereiro/08, na mesma estação 1, e verificando-se a tabela 3.14 ou os gráficos da figura 3.11, observa-se que os valores do perfil 1 (estação mais próxima da nascente) são sempre os mais altos em relação aos outros. Explicação para isto pode ser atribuída às descargas de esgotos domésticos e/ou de outras fontes antrópicas de fosfatos existentes nas proximidades da estação 1, uma vez que essa estação se encontra mais próxima dos aglomerados urbanos.

A tabela 3.15 mostra níveis de fosfatos em águas intersticiais para diferentes sistemas estuarinos.

**Tabela 3.15** – Valores de fosfato em  $\mu\text{M}$  para águas intersticiais de sedimentos em diferentes sistemas estuarinos.

VALORES DE FOSFATO ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )			
Rio – estuário	Faixa de concentrações ( $\mu\text{M}$ )	Referência	Perfil sedimentar Prof. (cm)
Estuário Saco da Mangueira (RS), com aportes de efluentes domésticos.	7,1 – 101,2	BAUMGARTEM, 2003	38 cm
Estuário Saco da Mangueira (RS), sem aportes antrópicos	4,4 – 59,0	BAUMGARTEM, 2003	38 cm
Estuário Saco da Mangueira (RS), com aportes de efluentes industriais.	11,4 – 103,4	BAUMGARTEM, 2003	38 cm
Manguezal – estuário Igarapé Nunca Mais – Raposa (MA) Período seco Período chuvoso	1,35 – 7,25 2,05 – 10,25	MELO, 2002	70 cm
Manguezal – estuário Rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) Período chuvoso Período seco	0,45 – 22,38 0,05 – 22,55	Este trabalho	70 cm

A água intersticial é um ambiente intermediário entre o sedimento e a coluna d'água (interface), por isso os níveis de uma dada espécie química (orgânica ou inorgânica) pode refletir nos mesmos níveis de um compartimento (a coluna d'água) e de outro (o próprio sedimento) . Nas águas do estuário (coluna d'água) os níveis

de fosfato estiveram bem mais baixos que na água intersticial. Os valores de fósforo orgânico e inorgânico serão discutidos no sedimento (próximos itens).

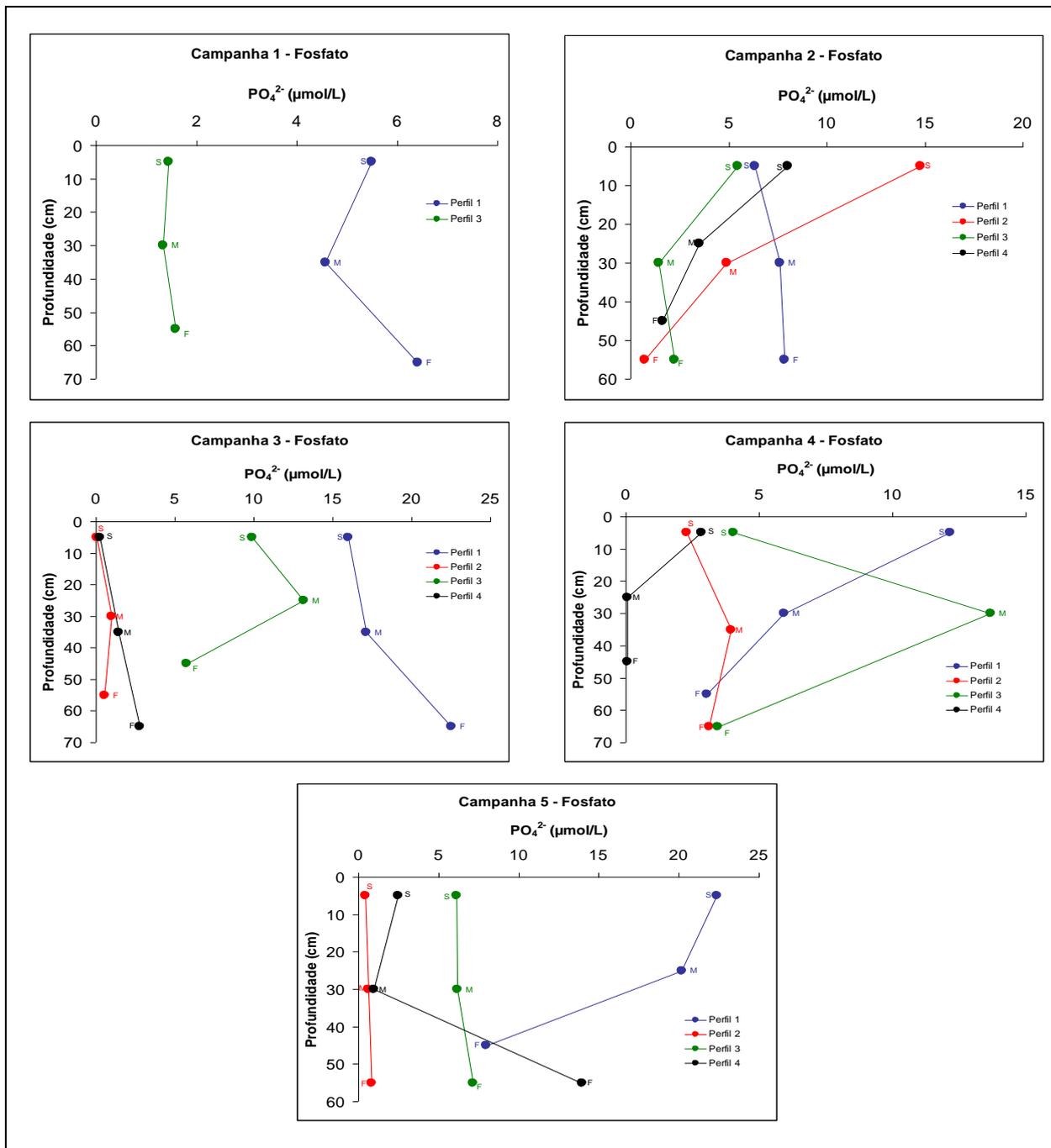


Figura 3.11 - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon fosfato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

O fosfato que se encontra dissolvido no ambiente aquático é consumido pelo fitoplâncton e regenerado por bactérias e outros organismos heterotróficos, que decompõem matéria orgânica, sendo a maior parte dessa regeneração ocorrendo na

água. Em ambientes considerados rasos como os lagos, os estuários e as plataformas continentais, os sedimentos também fazem parte de processos de regeneração do fosfato (FISHER *et al*, 1982; SOUNDY, 1992).

Após o soterramento abaixo da interface coluna d'água/sedimento, o fósforo é liberado para as águas intersticiais durante a degradação da matéria orgânica. Esse fósforo liberado pode ser adsorvido às superfícies dos grãos e/ou ser capturado por oxi-hidróxidos de ferro, mas o fósforo é por último capturado "*in situ*" numa forma mineralizada dentro dos sedimentos, sendo a maior parte como mineral autigênico, a exemplo do carbonato fluorapatita –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_3$  (RUTTENBERG e BEMER, 1993; LUCOTTE e D'ANGLEJAN, 1998)

#### 3.2.2.4 Silicato nas águas intersticiais

O silicato nas águas intersticiais apresentou uma variação semelhante à do fosfato em relação aos perfis, registrando valores mais altos sempre no perfil 1, em todas as campanhas (ver tabela 3.16). Em nível de estações de coleta, somente na campanha de maio (período chuvoso) o silicato se distribuiu uniformemente, aumentando gradativamente seus teores da foz para a nascente e nas demais campanhas a distribuição embora não uniforme, registrou maiores valores na estação 3 em relação às estações 2 e 4.

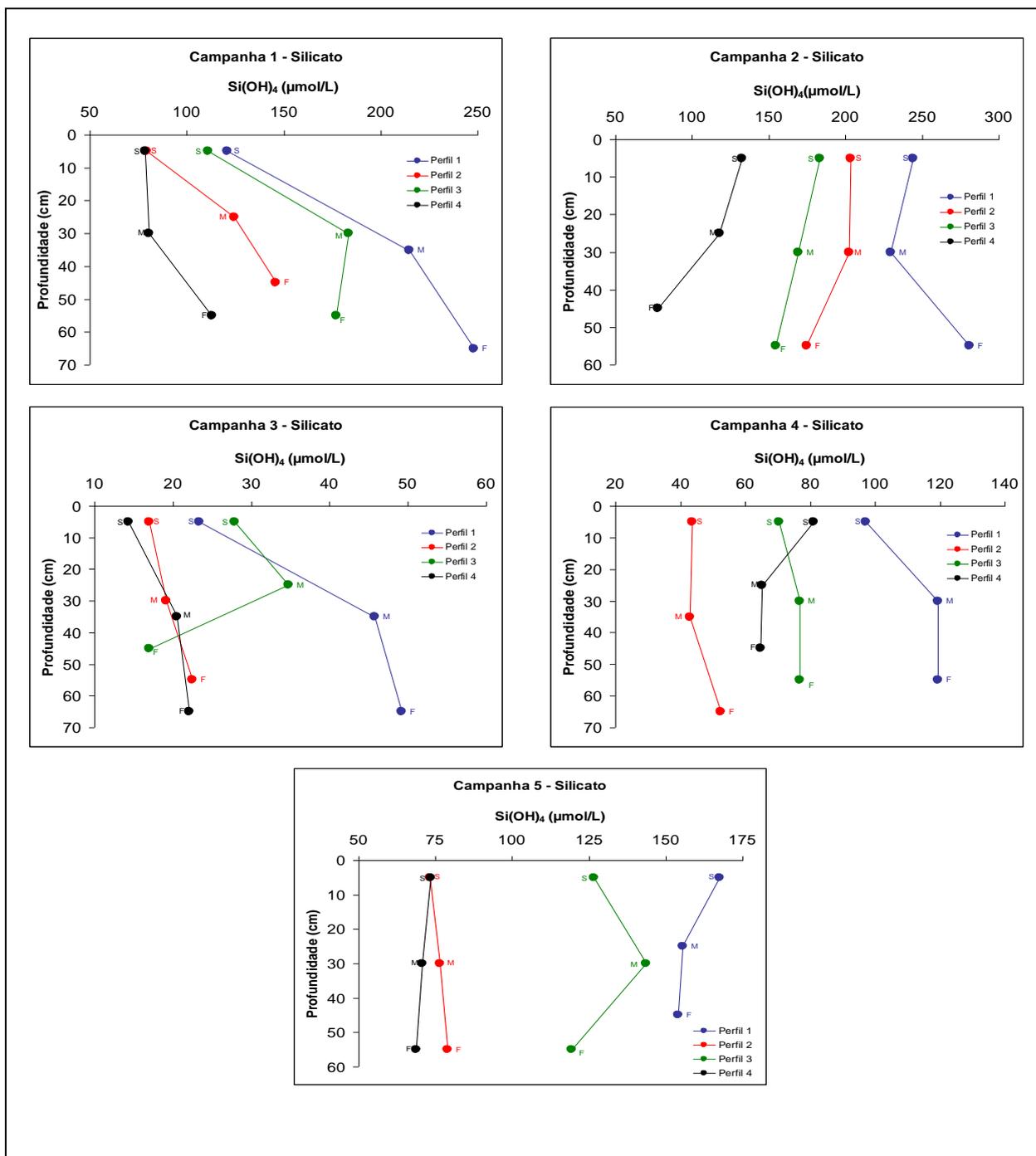
Em nível de profundidade dos perfis, a espécie silicato também não apresentou uma distribuição com relação a aumento ou diminuição do topo do perfil em direção ao fundo ou vice-versa, mas em oito perfis, a espécie silício reativo solúvel -  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , aumentou da superfície para o fundo do perfil; revelando que numa profundidade de 50 a 70 cm (sub-amostras de fundo), os níveis de silicato estiveram mais concentrados do que nas sub-amostras do meio (entre 25 e 35 cm) ou da superfície (primeiros 10 cm).

**Tabela 3.16** – Valores de silicato (cinco campanhas) nas águas intersticiais do solo do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Amostras		Camp 1	Camp 2	Camp 3	Camp 4	Camp 5
		Si(OH) <sub>4</sub> (µM)				
Estação 1	P1-S	120,95	244,00	23,36	97,24	167,62
	P1-M	214,70	229,70	45,76	119,33	155,45
	P1-F	248,05	281,05	49,15	119,33	153,94
Estação 2	P2-S	79,35	203,35	16,94	43,79	73,11
	P2-M	124,45	202,25	19,15	42,87	76,35
	P2-F	145,80	174,75	22,48	52,48	79,04
Estação 3	P3-S	110,80	183,40	27,90	70,34	126,67
	P3-M	183,65	169,20	34,80	76,73	143,48
	P3-F	177,25	154,60	16,94	76,70	119,24
Estação 4	P4-S	78,45	132,30	14,30	81,13	73,54
	P4-M	80,55	117,85	20,50	65,13	70,63
	P4-F	112,95	77,70	22,07	64,83	68,80

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> são os perfis do sedimento e S, M e F representam a superfície, o meio e o fundo da cada perfil.

As concentrações de silício reativo solúvel (ortossilicato) nas águas intersticiais variaram de 14,30 a 281,05 µM (ver figura 3.12). Valores mais altos concentraram-se nos meses de período chuvoso (fevereiro/07, maio/07 e fevereiro/08) e valores mais baixos em meses de período seco (agosto e novembro/07). O silicato nas águas intersticiais assim como nas águas superficiais possuem origem semelhante, quais sejam, o aporte continental, lixiviação do material proveniente das margens, entre outras fontes; entretanto, nas águas intersticiais (águas dos poros do sedimento), a própria matriz (base sedimentar abaixo da camada de lama mais fluida) enriquece essas águas em sílica, porque a turbidez nessas águas sendo mais alta que nas águas do estuário (lâmina d'água) é resultante das partículas que se encontram em suspensão, que são fragmentos de material arenoso e siltico-argiloso, onde os principais constituintes são compostos silicatados.



**Figura 3.12** - Variação espaço-temporal (cinco campanhas) do íon silicato nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Os íons silicatos presentes na água intersticial na forma de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ou  $\text{Si(OH)}_4$  têm origem também nas reações de hidrólise provocadas pelos processos de redissolução e turbulência que atingiram a própria estrutura matricial do sedimento com tendência a se compactar. Abaixo dos 70 cm de espessura do sedimento que

foi coletado, existe uma coluna sedimentar mais espessa, mais rica em silicato que a própria região composta de lama fluida (compartimento onde foi realizada a coleta). As reações intempéricas e a hidrodinâmica no ambiente do manguezal além dos aportes continentais deixam as águas intersticiais também mais ricas em silicato do que na lâmina d'água (água do estuário).

Concentrações mais elevadas de silicato nos períodos chuvosos (meses de fevereiro e mês de maio) são possivelmente oriundas de componentes que foram liberados pela lixiviação de minerais contidos no sedimento do manguezal. Em nível de estações de coletas, a estação 1 (perfil 1), situada numa região bem mais próxima a setores urbanos, onde as margens do rio-estuário já se encontravam mais desmatadas, mostrou concentrações de silicato maiores que os outros perfis. Possivelmente esse silício reativo solúvel além da origem autóctone, tem origem no aporte continental (alóctone), procedente das enchurradas nos períodos de chuva e do próprio esbarreamento de parte de suas margens.

Ao se aproximar o final do período chuvoso (maio a junho), com baixos valores de salinidade e silicato disponível (liberado pelo intemperismo), se formam condições ideais para o crescimento e multiplicação de algas bentônicas. À medida que vai chegando à estação da estiagem, a salinidade da água intersticial vai aumentando consideravelmente até atingir valores superiores a 40 ‰ em novembro/dezembro. Neste caso o crescimento das diatomáceas bentônicas é cessado ou reduzido e o silicato é liberado para a água intersticial. Os dados neste trabalho mostraram que as concentrações de silicato no estuário aumentaram de novembro a fevereiro e nas águas intersticiais de agosto a fevereiro, e os valores de salinidade aumentaram de agosto a novembro, tanto para águas do estuário como para águas intersticiais. Ainda que os níveis de silicato se mantenham altos até o mês de fevereiro, ultrapassando toda a estiagem até o início do período chuvoso, isto vem demonstrar que a suposição acima se confirma, isto é, redução do crescimento de algas bentônicas.

### 3.2.2.5 Correlações entre salinidade e parâmetros químicos nas águas intersticiais.

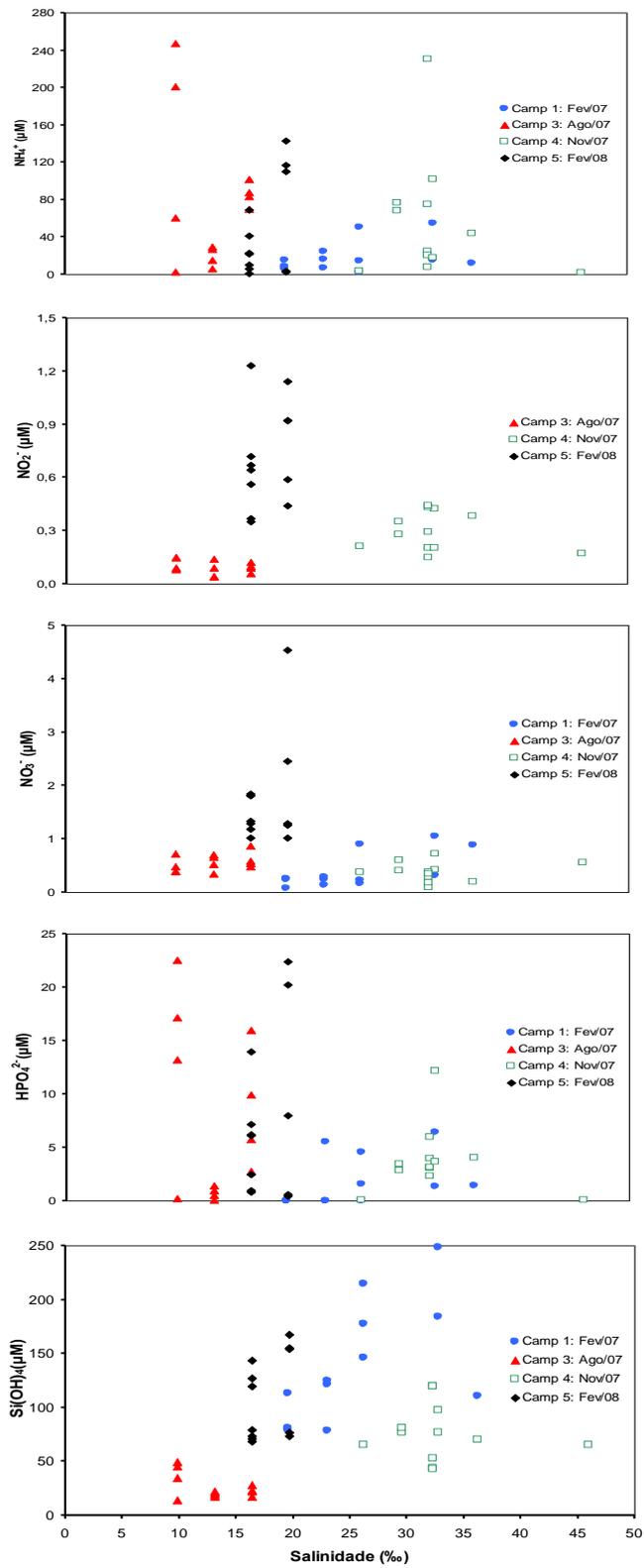
Como para as águas superficiais do estuário, também foram feitas correlações salinidade (numa faixa que variou de 9,80 a 46,00 ‰) e parâmetros químicos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{Si(OH)}_4$ ) nas águas intersticiais do solo do

manguezal. Essas correlações mostradas na figura 3.13 estão distribuídas em quatro campanhas para os parâmetros amônio, nitrato, fosfato e silicato e em apenas três campanhas para o parâmetro nitrito.

A distribuição das espécies nitrogenadas ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) resultou em semelhança para o comportamento do nitrito e nitrato com valores mais elevados em salinidade média (15 a 20 ‰) e valores de amônio menores, denotando os processos de nitrificação (oxidação):  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  e em outros casos, elevação dos níveis de amônio em relação aos de nitrito e nitrato tanto em salinidade baixa (9,8 a 15,0 ‰) quanto em salinidade mais alta (20 a 46 ‰), revelaram os processos de desnitrificação (redução):  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ .

A distribuição do fosfato se assemelhou à do amônio, com níveis mais altos em salinidade mais baixa. Como em ambientes aquáticos estuarinos a dinâmica do fósforo é muito ativa entre as camadas d'água e sedimentar, não se pode afirmar neste estudo, onde essa dinâmica foi maior entre uma campanha e outra, entretanto, para esse tipo de correlação na água intersticial constatou-se um fosfato mais dinâmico, não somente pelas concentrações se encontrarem mais elevadas que nas águas do estuário, mas também porque a água intersticial é o compartimento intermediário existente entre a lâmina d'água e a camada sedimentar.

A distribuição do silicato nessa correlação com a salinidade mostrou um agrupamento maior em valores de salinidade média e alta (15 a 35 ‰). Os pontos mais dispersos (campanhas 1 e 4) são resultantes das faixas dos valores mais elevados, tanto do parâmetro silicato como do parâmetro salinidade. Na água intersticial do sedimento do manguezal, o silicato tem origem mais continental do que marinha e a variação da salinidade não interfere nos valores desse parâmetro.



**Figura 3.13** - Correlações salinidade e parâmetros químicos nas águas intersticiais do sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

### 3.3 PARÂMETROS QUÍMICOS (FÓSFORO, CARBONO E NITROGÊNIO) E PH NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL

No sedimento do manguezal, precisamente em colunas sedimentares (perfis de sedimento de 70 cm), foram realizadas análises de fósforo inorgânico, fósforo orgânico, carbono orgânico total, nitrogênio total, razões isotópicas do carbono e do nitrogênio. Por meio de resultados de fósforo orgânico e fósforo inorgânico foi calculado o fósforo total e de resultados de percentuais de carbono, nitrogênio e fósforo foram calculadas as razões elementares C/N e C/P.

#### 3.3.1 Fósforo inorgânico e fósforo orgânico no sedimento do manguezal

Os manguezais podem atuar como sorvedouros para microparticulados e íons dissolvidos provenientes do continente através dos rios e das águas costeiras durante o fluxo das marés. O fósforo de origem externa é incorporado àquele já existente no manguezal. As diferentes características ambientais do pH, potencial redox (Eh), dinâmica da maré, mineralogia e os processos biológicos atuam conjuntamente no fósforo.

Inicialmente foi adotada uma metodologia para obtenção do fósforo em três frações: fração trocável, fração orgânica e fração residual, entretanto, a partir da segunda campanha os resultados se mostraram impossíveis de serem interpretados tornando os comentários infrutíferos para boas conclusões e por fim foi adotada a metodologia de determinar somente as duas espécies de fósforo como fósforo inorgânico e fósforo orgânico.

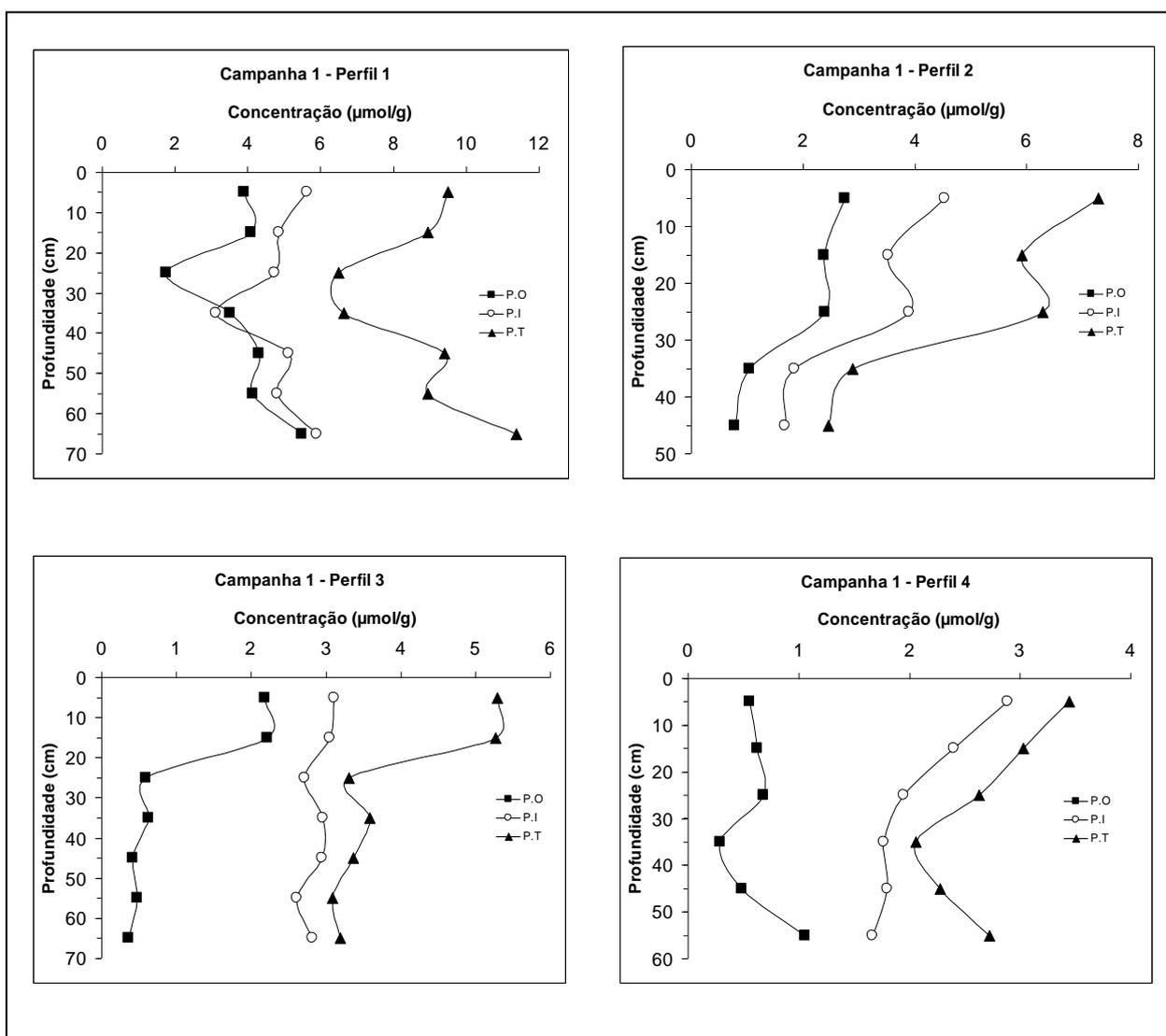
Outros métodos extratores determinam o fósforo em outras frações: fósforo inorgânico apatítico e não apatítico <sup>75</sup>; ou especificando mais ainda o fósforo inorgânico em fósforo total inorgânico, distribuído em três frações: fósforo ligado a ferro, fósforo ligado aos carbonatos e fósforo residual da matriz mineralógica (BERNER *et al*, 1994) além de outros métodos.

Os métodos de extração seqüencial são operacionalmente definidos com base na reatividade da fração que se deseja extrair, espécie alvo, em relação a uma solução extratora conhecida. Neste trabalho foi utilizado um esquema de extração estabelecido por Williams, 1976, que permite a separação de duas fases distintas de fósforo: fósforo inorgânico que foi determinado a partir do primeiro extrato e fósforo

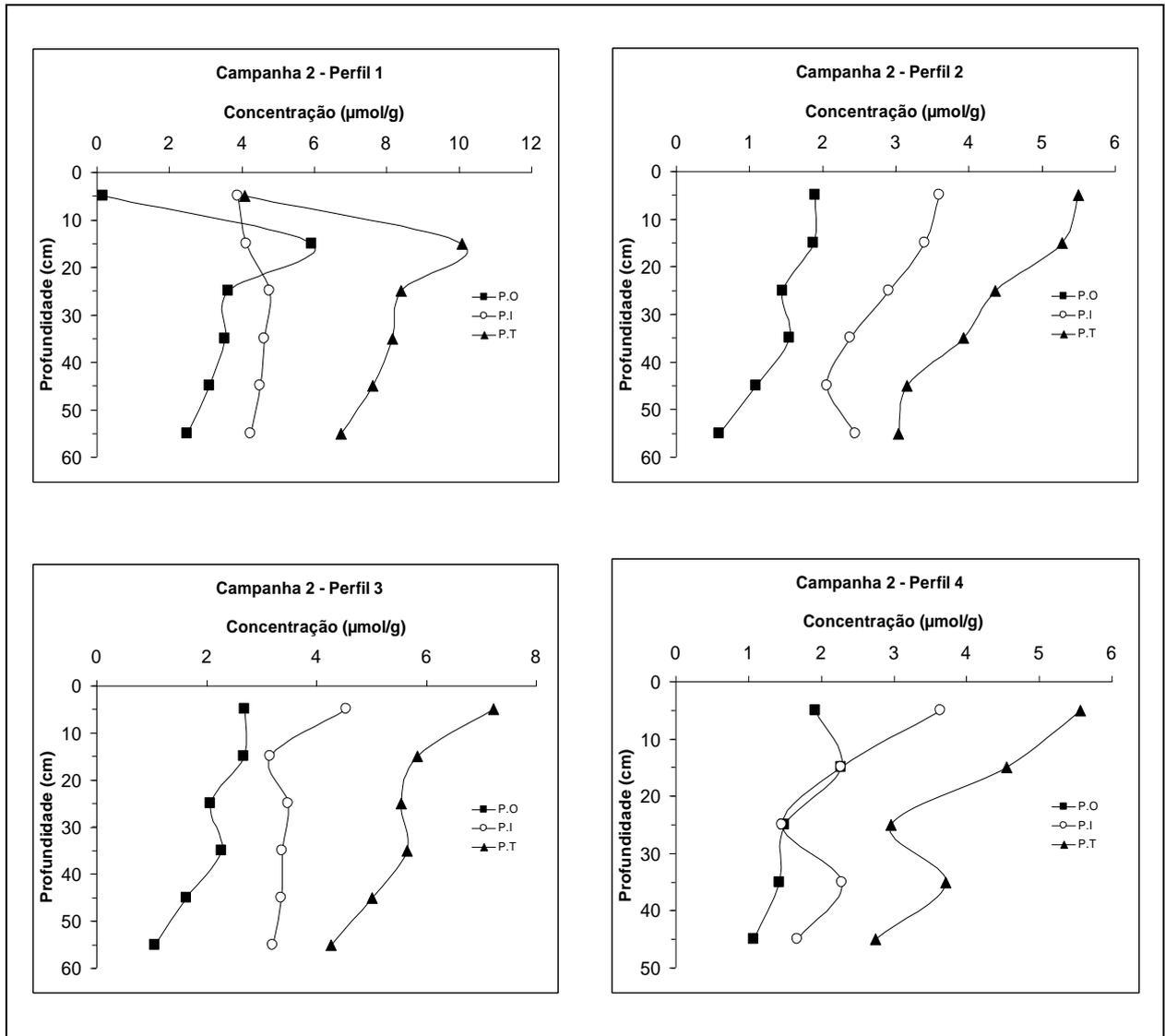
orgânico, determinado a partir do segundo extrato (fluxograma mostrado na figura 2.2). As figuras enumeradas de 3.14 a 3.18 apresentam distribuições verticais das concentrações de fósforo nos perfis de sedimentos estudados nas cinco campanhas.

Estudos anteriores foram realizados por vários autores sobre especiação do fósforo em ambientes marinhos, estuarinos, fluviais e lacustres, dentre os quais, Lebo, 1991; Silva e Sampaio, 1998; Darke e Walbridge, 2000; Oliveira *et al*, 2003; Rodrigues, 2000; e mais recentemente Borges, 2006; Ferreira *et al*, 2007 e outros, mas em menor número em sedimentos do manguezal.

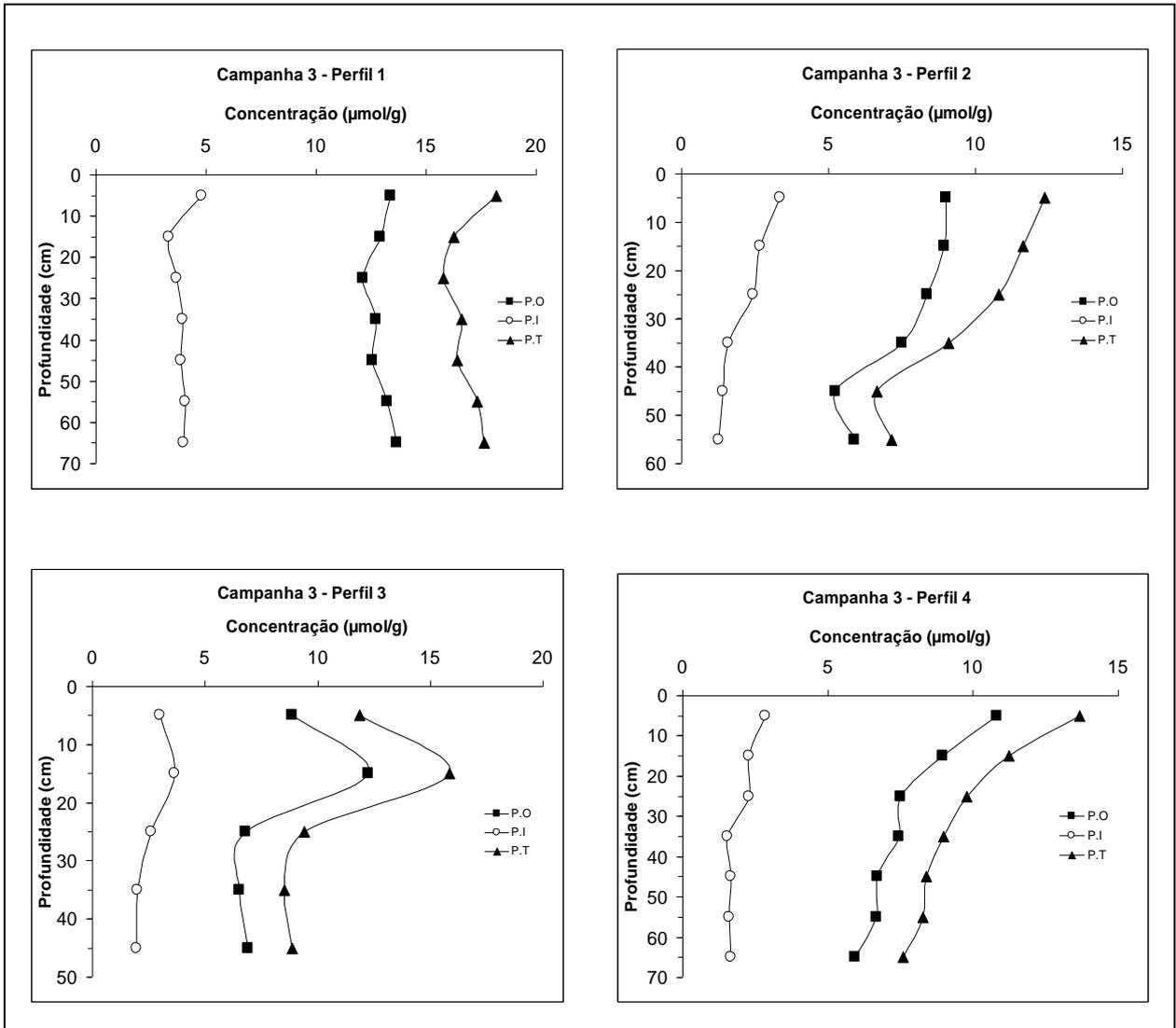
Os resultados reforçam que as maiores concentrações de fósforo inorgânico (PI) foram encontradas nos 40 cm superficiais da maioria dos perfis com exceção de dois perfis na última campanha. Para o fósforo orgânico (PO), as maiores concentrações foram encontradas no intervalo de 0 a 30 cm dos perfis, com exceção de dois perfis na 4ª campanha e um perfil na 2ª campanha, confirmando-se assim que as espécies de fósforo orgânico e inorgânico se concentraram mais para a superfície do solo, isto é, nos primeiros 40 cm dos perfis de 70 cm.



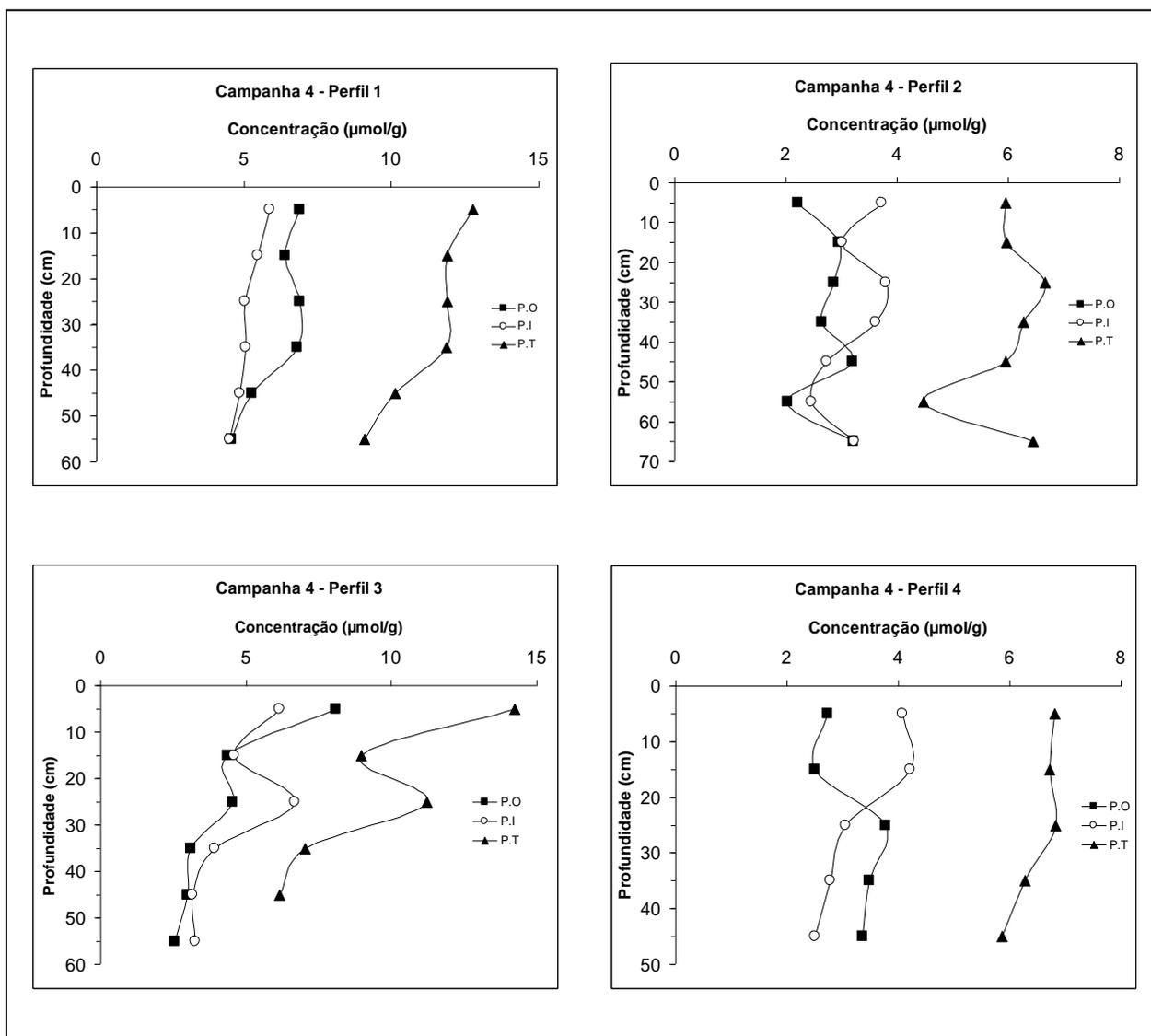
**Figura 3.14** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 1 (Fev/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).



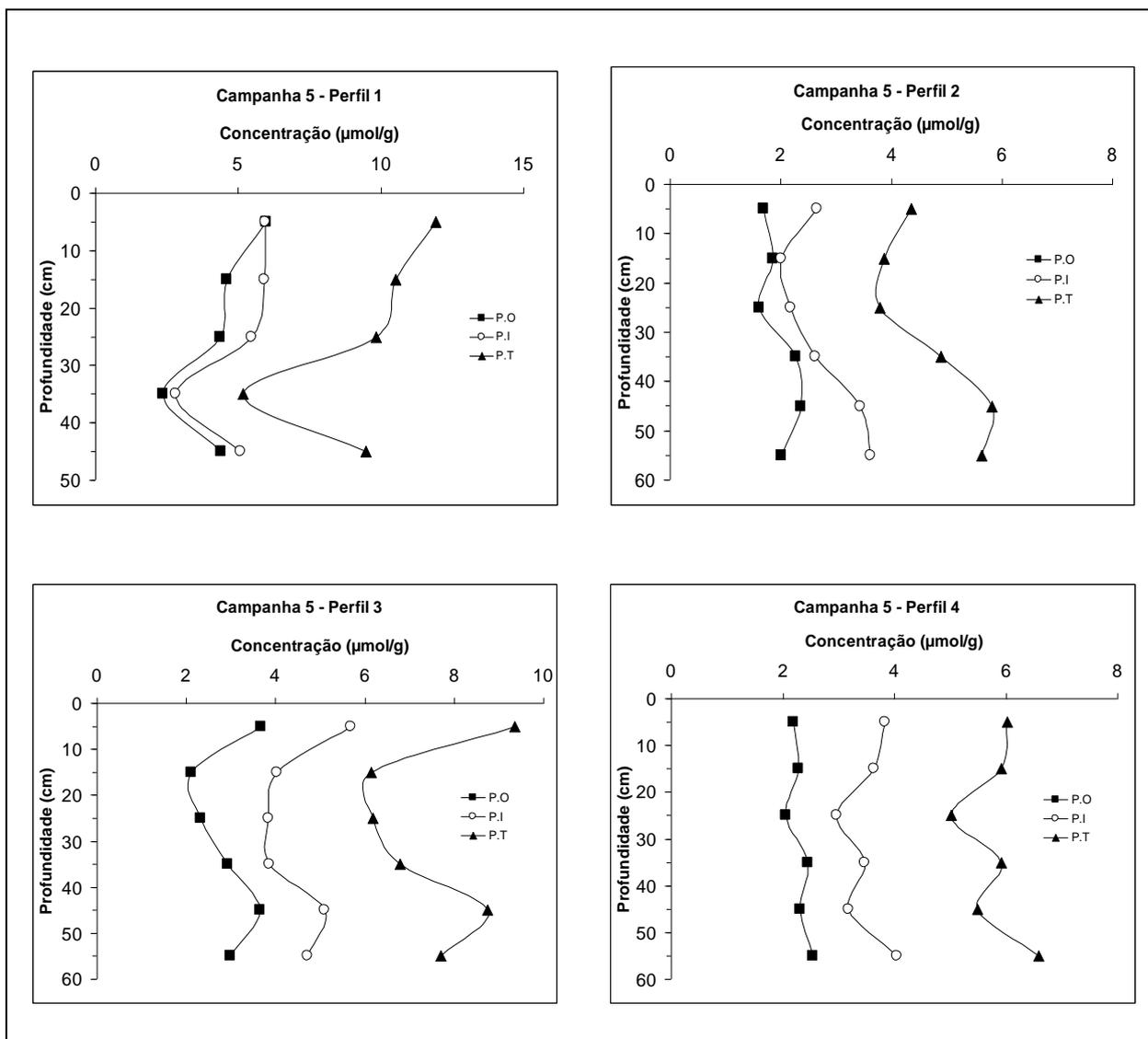
**Figura 3.15** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 2 (Mai/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 3.16** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 3 (Ago/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiíba – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 3.17** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 4 (Nov/2007), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 3.18** - Distribuição vertical de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) – Campanha 5 (Fev/2008), no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

### 3.3.1.1 Fósforo Inorgânico

O fósforo inorgânico no sedimento do manguezal representa em primeiro estágio a fração de fósforo fortemente ligada a oxi-hidróxidos de ferro, cálcio e magnésio. Em segundo estágio, o fósforo do sedimento representa aquele ligado aos carbonatos e por último o fósforo residual que é o fósforo da matriz mineralógica, ou seja, aquele fósforo fixado às estruturas da rocha matriz-base. Vale dizer que ao se coletar somente poucos centímetros de sedimento superficial, dificilmente esse fósforo residual vai aparecer.

As concentrações de fósforo inorgânico na 1ª, 2ª e 5ª campanhas distribuíram-se verticalmente diminuindo quase sempre em direção ao fundo dos perfis sedimentares, com suas concentrações sempre superiores às concentrações de fósforo orgânico, enquanto que na 3ª campanha (início de período seco: agosto), o fósforo inorgânico teve concentrações menores que o fósforo orgânico. Na 4ª campanha (período seco intenso: novembro), as concentrações de fósforo inorgânico e de fósforo orgânico tiveram valores próximos entre si, com alternância de uma espécie e de outra ao longo dos perfis.

Ao se interpretar as duas espécies em toda a amostragem, o fósforo inorgânico predominou sobre o fósforo orgânico neste estudo. A explicação para isto é a de que o sedimento esteja associado a fontes terrígenas de fósforo. Barcellos *et al*, 2003, encontrou em sedimentos estuarinos de Cananéia-Iguape - SP, 37% de fósforo orgânico contra 63% de fósforo inorgânico e Ruttenberg e Goni, 1997, encontraram predominância de fósforo inorgânico com valores acima de 65% em sedimentos de florestas de manguezais.

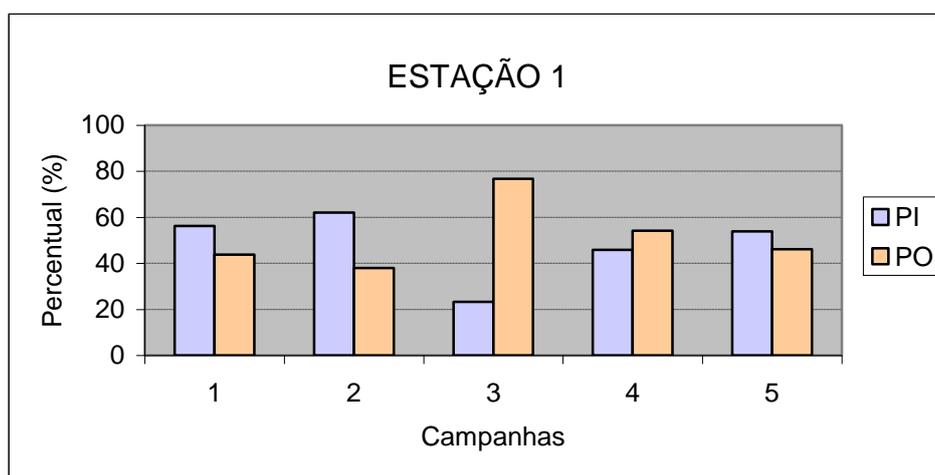
Onde a predominância de fósforo no sedimento do manguezal estudado foi de fósforo orgânico (todos os perfis na 3ª campanha e parte dos perfis na 4ª campanha), isto ocorre também porque a vegetação do manguezal nesse ambiente se encontra muito viva e bem preservada. Em ambientes assim é comum também o sedimento apresentar concentrações de fósforo orgânico um pouco maiores que as de fósforo inorgânico. Isto ocorre provavelmente por causa da incorporação do fósforo inorgânico pela vegetação e produção de fósforo orgânico pela mesma.

Não se observou na região em que foram selecionadas as estações de coletas do ambiente estudado, degradação da vegetação do mangue. Sabe-se, entretanto, que depois de ocorrida uma degradação da vegetação do manguezal,

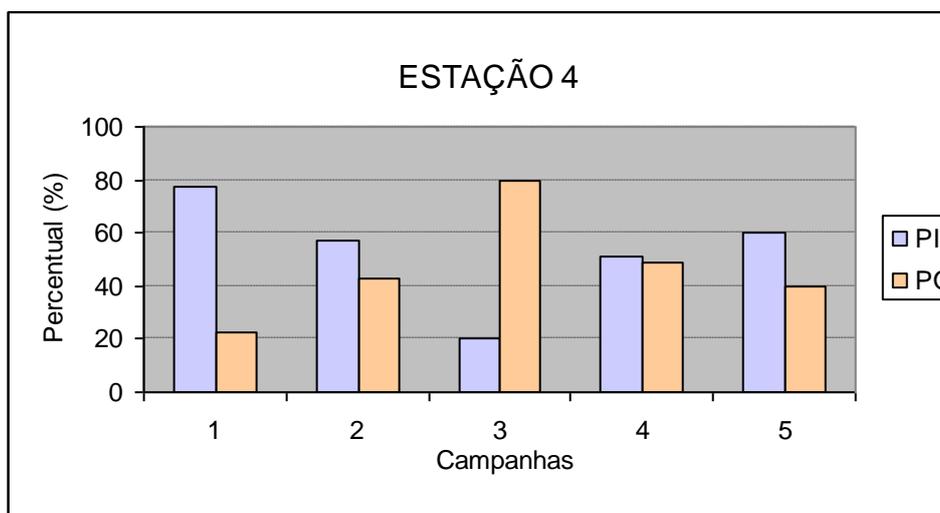
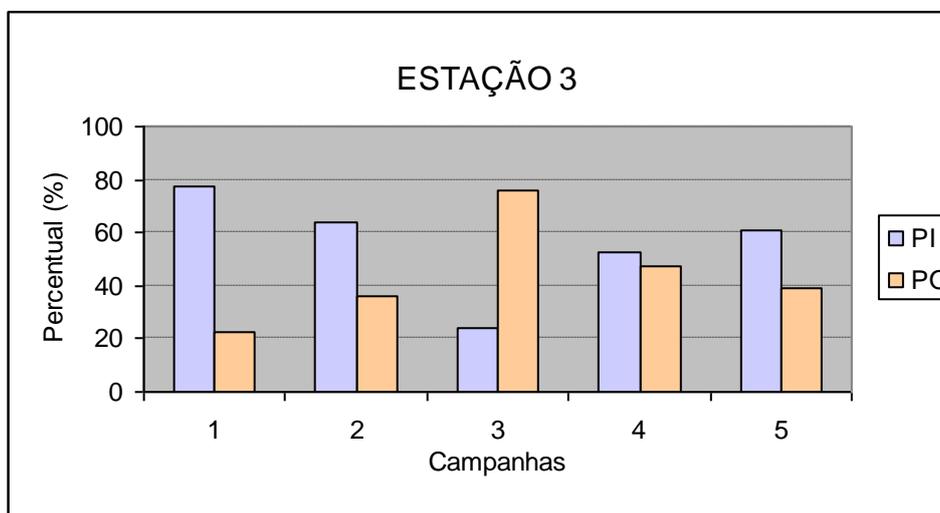
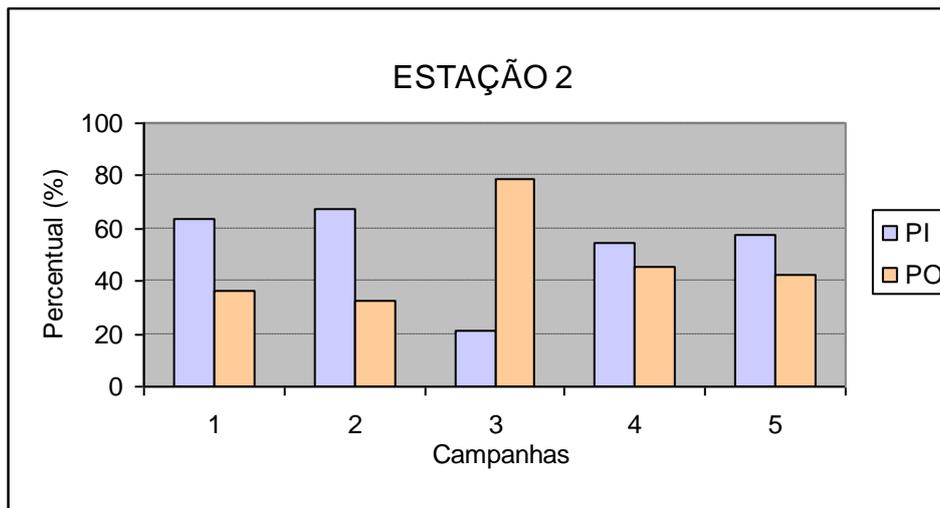
quanto maior for o tempo de exposição do sedimento sem cobertura vegetal, maior o favorecimento de mudanças no comportamento e na estocagem do fósforo inorgânico e orgânico, alterando a ciclagem natural do fósforo nesses ambientes.

### 3.3.1.2 Fósforo Orgânico

A tabela 3.17 mostra concentrações de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) em sedimentos superficiais de manguezais e de canais de maré em diferentes sistemas estuarinos. As figuras 3.19 e 3.20 mostram percentuais de fósforo inorgânico e fósforo orgânico no sedimento do manguezal estudado nas quatro estações de coletas.



**Figura 3.19** - Percentuais de fósforo inorgânico e orgânico (Estação 1) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 3.20** - Percentuais de fósforo inorgânico e orgânico (Estações 2, 3 e 4) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

**Tabela 3.17** – Concentrações de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e fósforo total (PT) em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  em sedimentos de manguezais e canais de maré em diferentes sistemas estuarinos.

AMBIENTE ESTUARINO	FAIXA DE VALORES DE FÓSFORO			REFERÊNCIA
	PO ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	PI ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	PT ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	
Estuário do rio Mississippi - EUA	163,00-249,00	NI	NI	Ruttenberg e Goni, 1997
Manguezal vivo - Baía de Sepetiba RJ	NI	NI	360,00-403,00	Rodrigues, 2000
Estuário do rio Amazonas - AM	101,00-340,00	NI	NI	Jennerjahn e Ittekkot, 2002
Manguezal vivo – Mauá – Baía de Guanabara - RJ	231,00-371,00	5,00-78,00	250,00-449,00	Borges, 2003
Manguezal vivo – Mauá – Baía de Sepetiba - RJ	48,00-242,00	172,00-1378,00	292,00-1620,00	Borges, 2003
Manguezal depredado – Mauá – Baía de Sepetiba – RJ	1,00-101,00	282,00-1909,00	334,00-1912,00	Borges, 2003
Manguezal de Itacuruçá – Baía de Sepetiba – RJ	15,93-59,71	89,07-149,87	105,00-153,31	Oliveira Jr, 2007
Canal de maré Itacuruçá – Canoa Grande – Baía de Sepetiba – RJ	NI	NI	47,30-144,100	Ferreira, 2007
Sedimento de manguezal vivo – Baía de Sepetiba – RJ	NI	NI	129,70-202,10	Ferreira, 2007
Sedimento de manguezal vivo – Estuário do rio Paciência – Paço do Lumiar – MA	8,99-423,46	39,37-203,39	84,94-574,12	Este trabalho

NI = Não informado

A grande maioria dos valores medianos do fósforo neste estudo estiveram nas faixas de 61,68 a 159,34  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para o fósforo inorgânico e de 43,40 a 190,03  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para fósforo orgânico. Todos os autores citados na tabela 3.16 consideraram valores naturais de fósforo para suas áreas de estudo, exceto para os valores que

ultrapassaram  $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$  para fósforo inorgânico e fósforo total segundo a tabela citada acima. Em sedimentos de manguezal depredado e até mesmo de manguezal vivo; portanto, utilizando-se os valores encontrados e até os valores de fósforo orgânico citados por Borges, 2003, pode-se dizer que os valores das especiações de fósforo em estudo (Estuário do rio Paciência) ainda descrevem um ambiente não impactado.

Ao observar as tabelas e gráficos das concentrações das frações de fósforo estudadas, constata-se que o fósforo inorgânico foi quase sempre predominante. Onde o fósforo orgânico foi maior, significa dizer que a vegetação está incorporando o fósforo inorgânico presente no sedimento (FERREIRA *et al*, 2007).

As concentrações de fósforo total, fósforo inorgânico e fósforo orgânico nos sedimentos da floresta de manguezal do estuário do rio Paciência (ambiente estudado) apresentam-se dentro da faixa relatada para outros ambientes estuarinos e marinhos não impactados.

Em sedimentos de manguezal com vegetação preservada é possível que o fósforo orgânico seja predominante em relação ao fósforo inorgânico e, em sedimentos de manguezal com vegetação degradada é possível que o fósforo inorgânico esteja armazenado e o fósforo orgânico apresente baixo conteúdo acompanhando a tendência da matéria orgânica (BORGES, 2006).

### 3.3.2 Carbono e nitrogênio orgânicos no sedimento do manguezal

A matéria orgânica do solo desempenha um papel de suma importância do ponto de vista químico, físico e biológico. A sua origem, as transformações no solo, a composição química e suas diferentes funções vêm sendo objeto de muitos estudos. Na área de gênese, formação e classificação de solos, o teor de matéria orgânica é imprescindível na definição de alguns horizontes diagnósticos.

Neste trabalho não foi calculado o teor de matéria orgânica, uma vez que conhecidos os percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total, calculou-se as razões molares C/N e C/P. Com o auxílio das razões isotópicas do carbono e do nitrogênio ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ), foi possível identificar as fontes de matéria orgânica e discutir diagênese, formação e decomposição dessa matéria orgânica no solo do manguezal. As tabelas disponíveis nos apêndices (14 a 23) mostram os percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N e C/P

no sedimento do manguezal estudado. Os diagramas representados nas figuras 3.21 e 3.22 mostram o comportamento do carbono orgânico total e nitrogênio total no sedimento do manguezal.

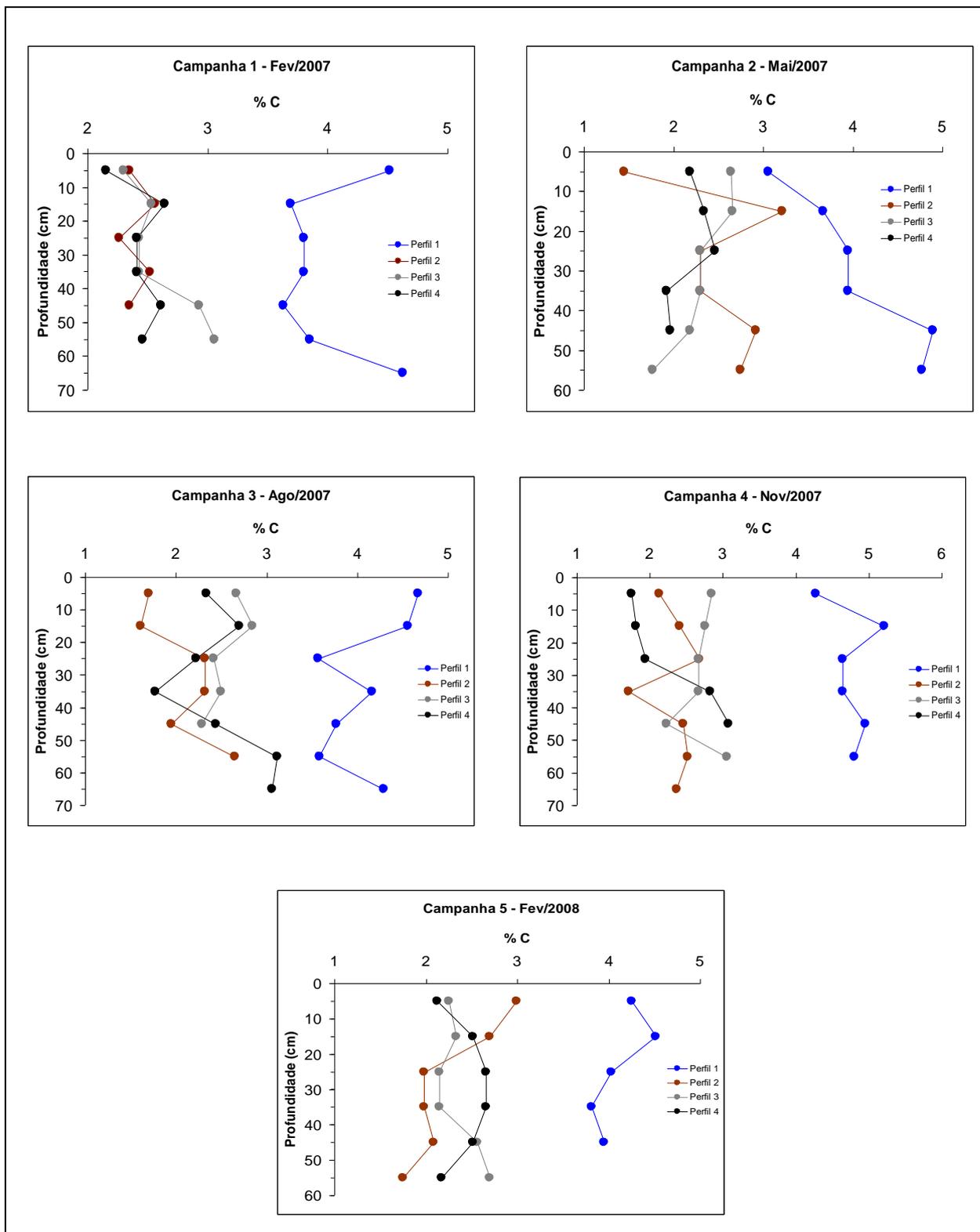
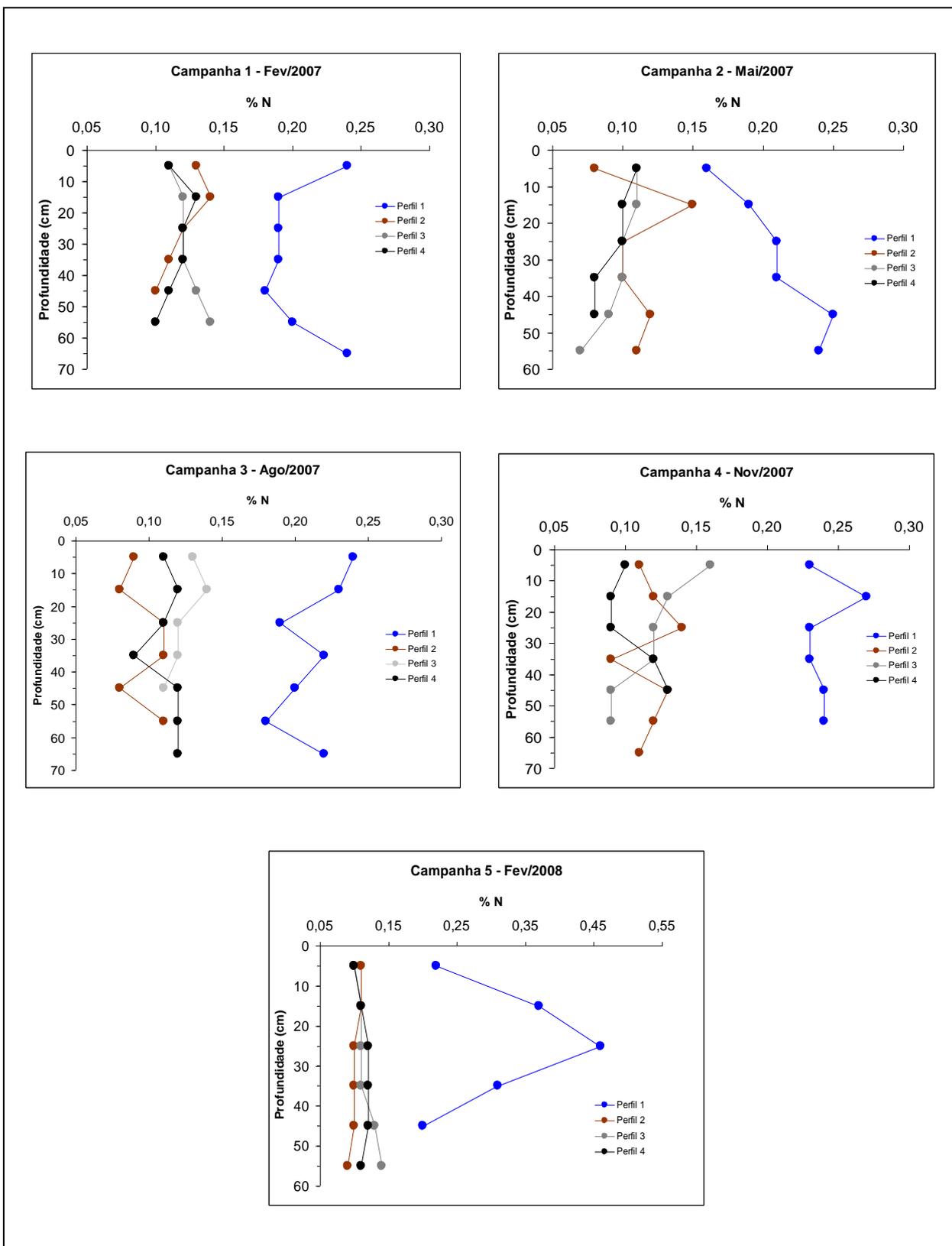


Figura 3.21 - Distribuição vertical do carbono orgânico total (cinco campanhas) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência - Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).



**Figura 3.22** - Distribuição vertical do nitrogênio total (cinco campanhas) no manguezal do estuário do rio Paciência – Iguáiba – Paço do Lumiar (MA).

Os sedimentos de superfície do manguezal apresentaram concentrações de carbono orgânico dentro das seguintes variações: 1ª campanha (2,15 a 4,63 %); 2ª campanha (1,45 a 4,89%); 3ª campanha (1,61 a 4,67%); 4ª campanha (1,71 a 5,21%) e 5ª campanha (1,75 a 4,51%).

Os maiores valores foram sempre encontrados na estação 1 (mais próxima a nascente) e os valores mais baixos intercalando-se entre a estação 2 e a estação 4. Verticalmente, em nível de cada perfil a tendência desse carbono foi a de aumentar em direção ao fundo, entretanto em alguns perfis as maiores concentrações se registraram no meio do perfil, na pequena região entre 25 e 35 cm. Com relação a amostragem como um todo, pode-se afirmar que os gradientes entre os valores foram fracamente acentuados, percebendo-se uma maior homogeneidade entre os pontos para essa variável.

Os valores dos percentuais para nitrogênio no sedimento variaram da seguinte forma: 1ª campanha (0,10 a 0,24%); 2ª campanha (0,07 a 0,25%); 3ª campanha (0,08 a 0,24%); 4ª campanha (0,09 a 0,27%) e 5ª campanha (0,09 a 0,46%). Também como ocorreram com o carbono, os maiores valores para nitrogênio foram sempre encontrados na estação 1 em todas as campanhas e os valores mais baixos ora na estação 2 ora na estação 4.

Carbono orgânico total e nitrogênio total no sedimento ao longo do estuário mostraram-se sempre crescentes em direção à nascente (maiores percentuais no perfil 1 sempre destacados dos demais). Essa variação espacial está relacionada entre outros fatores com a influência da maré salina. Os resultados de salinidade na água intersticial do solo do manguezal nas suas variações decrescentes ou crescentes com a profundidade não permitiram estabelecer fácil interpretação porque em alguns perfis, os valores foram constantes mesmo em períodos sazonais distintos. Semelhante a esse comportamento, o carbono e o nitrogênio também mostram valores em nível de perfis, ora aumentando, ora diminuindo com a profundidade. Como destaque, evidencia-se o perfil 1 (sedimento coletado na estação 1), mais próxima à nascente, onde os valores de carbono orgânico e nitrogênio orgânico foram sempre superiores aos valores dos outros perfis. O mesmo ocorreu com o fósforo orgânico em todos os períodos de coleta (chuvosos e secos). Na estação 1 (perfil 1), o sedimento mostrou-se ainda mais pastoso, mais escuro e de difícil coleta. Exatamente nesse ponto as concentrações de nitrogênio, carbono e fósforo orgânicos mostrando-se mais elevados indicam que ocorreu um

enriquecimento da matéria orgânica. Ainda assim a observar o perfil 1, destacado dos outros, percebe-se valores distanciados de outros valores em nível de profundidade no próprio perfil, tanto nos gráficos de percentuais de carbono quanto de nitrogênio.

### 3.3.3 Diagramas de dispersão

Os parâmetros fósforo inorgânico, fósforo orgânico, carbono orgânico e razões isotópicas do carbono e do nitrogênio também foram interpretados por meio de diagramas de dispersão. Ao examinar diagramas de dispersão, deve-se procurar um padrão global que mostre a forma, a direção e a intensidade da relação e, em seguida localizar os outliers (valores distantes) ou outros desvios em relação ao padrão. Tanto as relações lineares em que os pontos mostram um padrão de linha reta quanto às relações curvilíneas e os conglomerados são formas que devem merecer atenção em diagramas de dispersão (MOORE, 2002). Na escolha desses diagramas para este estudo, as localizações dos pontos resultantes de duas variáveis permitiram que nossa avaliação e interpretação se estabelecessem da seguinte maneira: em nível de conglomerados (forma), de associações positivas (valores altos de duas variáveis tendendo a ocorrer conjuntamente) e de associações negativas (valores altos de uma variável tendendo a ocorrer em conjunto com valores baixos de outra variável), ou seja, em nível de direção.

Esses diagramas de dispersão foram correlacionados entre fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI) e carbono orgânico (CO) por campanha e entre razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) por estação de coleta. Nas figuras 3.23, 3.24 e 3.25 vêem-se correlacionados fósforo orgânico e inorgânico ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) com carbono orgânico (%).

Neste estudo, os valores de fósforo orgânico no sedimento foram quase sempre inferiores aos de fósforo inorgânico, exceto na campanha 3 (início de período seco – agosto/07), entretanto, também ocorreu do fósforo orgânico ter aumentado em outros perfis e em outros períodos do ano, a exemplo do perfil 1, da campanha 4 – novembro/07.

Na campanha 1 (figura 3.23), o perfil 1 se destacou com valores mais elevados nas duas especiações de fósforo e em carbono orgânico (associação positiva – área 1). As áreas 2 e 3 são conglomerados, observando-se

homogeneidade quanto às taxas de fósforo orgânico e inorgânico e de carbono orgânico (conglomerado – área 2) e o conglomerado da área 3 com fósforo orgânico em evidência. A campanha 2 (figura 3.23), um pouco semelhante à campanha 1, correlacionou às três variáveis de modo a se observar uma associação positiva – área 1, com valores altos de CO tendendo a ocorrer conjuntamente com valores altos de PO, e todos os outros valores de CO, PO e PI dos perfis 2, 3 e 4 (estações 2, 3 e 4) geraram um conglomerado (área 2).

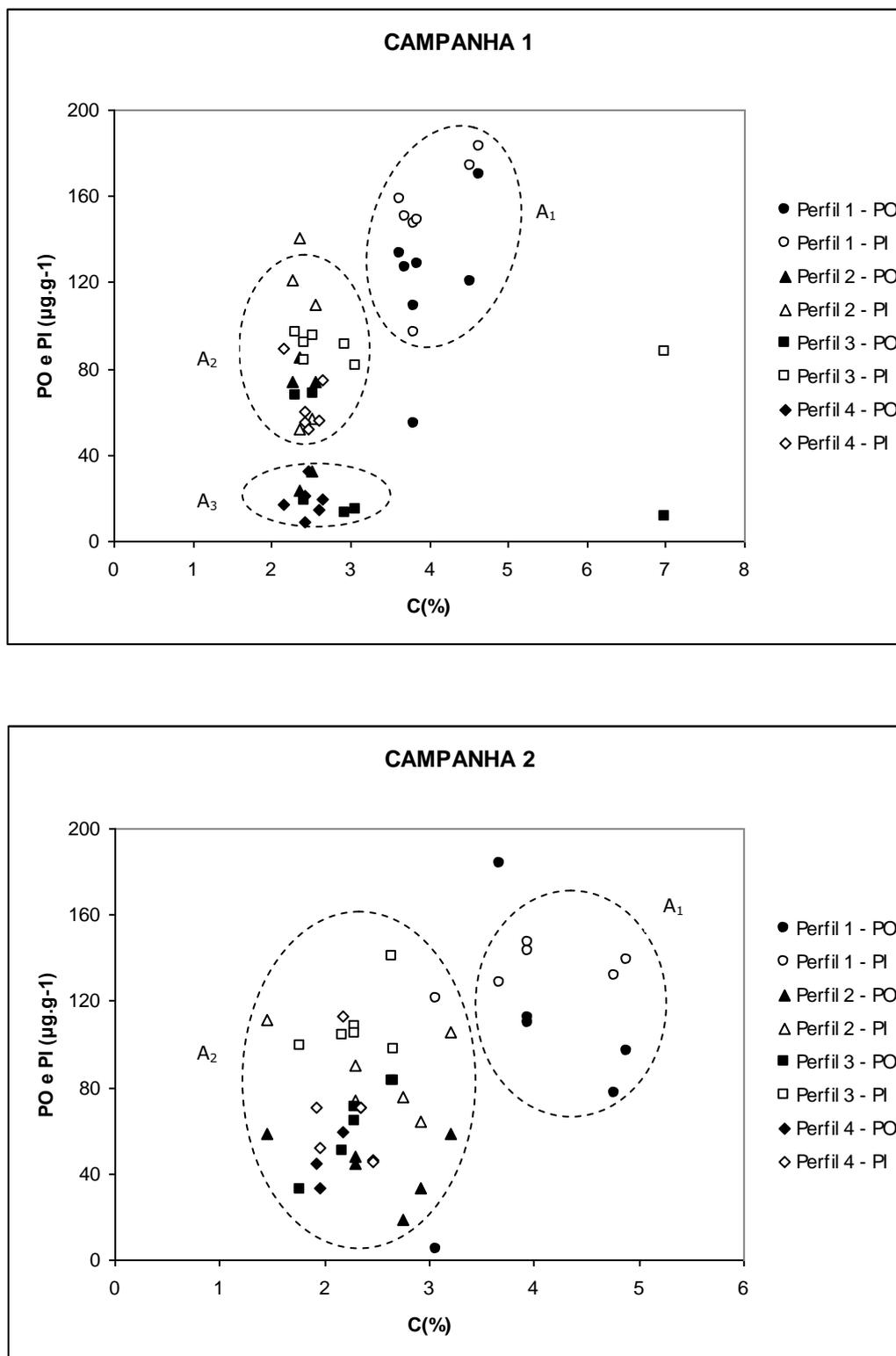
A campanha 3 (novembro/07), representada na figura 3.24, foi a única a mostrar todo o fósforo orgânico acima do fósforo inorgânico. Pode-se dizer que as áreas delimitadas pelos círculos são: associação positiva (área 1 – valores altos de CO tendendo a ocorrer conjuntamente com valores altos de PO); associação negativa (área 2 – valores altos de CO tendendo a ocorrer conjuntamente com valores mais baixos de PI) e os conglomerados (áreas 3 e 4), distinguindo-se entre uma correlação CO-PI (área 3) e uma correlação CO-PO (área 4). Os pontos isolados (fora dos círculos) são valores considerados outliers.

As campanhas 4 e 5 (figura 3.25) foram semelhantes quando correlacionaram CO-PI e CO-PO, deixando conjuntos isolados para o perfil 1 e aglomerando os valores dos demais perfis. As áreas 1 foram consideradas associações positivas (valores do perfil 1) e as áreas 2 consideradas conglomerados, com valores dos perfis 2, 3 e 4.

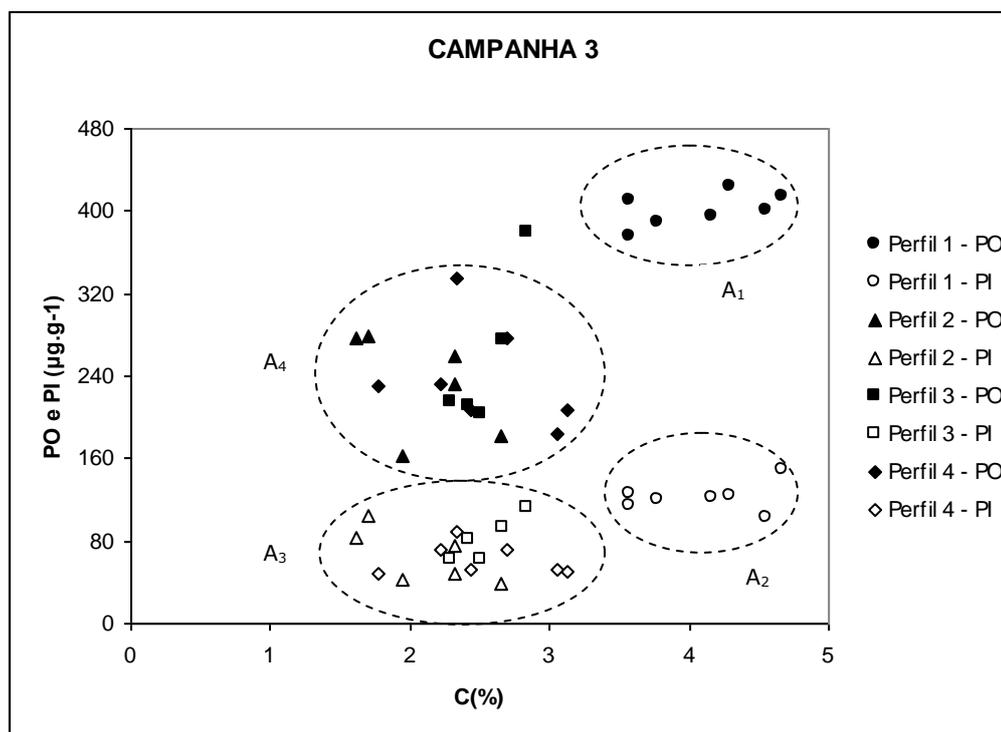
Uma interpretação do ponto de vista ambiental do comportamento desses parâmetros no sedimento é que maiores valores de matéria orgânica (correlação carbono orgânico x fósforo orgânico) estiveram mais presentes na estação 1 (perfil 1), localidade mais próxima à nascente e aos aglomerados urbanos. Provavelmente essa matéria orgânica é resultante de uma mistura de material orgânico autóctone com material orgânico alóctone, procedente dos aportes continentais.

A interpretação das correlações onde os parâmetros se comportaram como conglomerados em todas as campanhas, especialmente nas estações 2, 3 e 4 em direção à foz, mostra que os níveis de matéria orgânica (correlação carbono orgânico x fósforo orgânico) assim como de matéria orgânica associada a fósforo inorgânico ficaram na mesma faixa de CO (entre 2 e 3%) e de PO ou PI (entre 40 e 160  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Os pontos correlacionados gerando os conglomerados apresentaram uma certa homogeneidade. Isto vem caracterizar que nesse trecho do estuário a origem do fósforo é a mesma nas três estações e que os materiais fosfatados

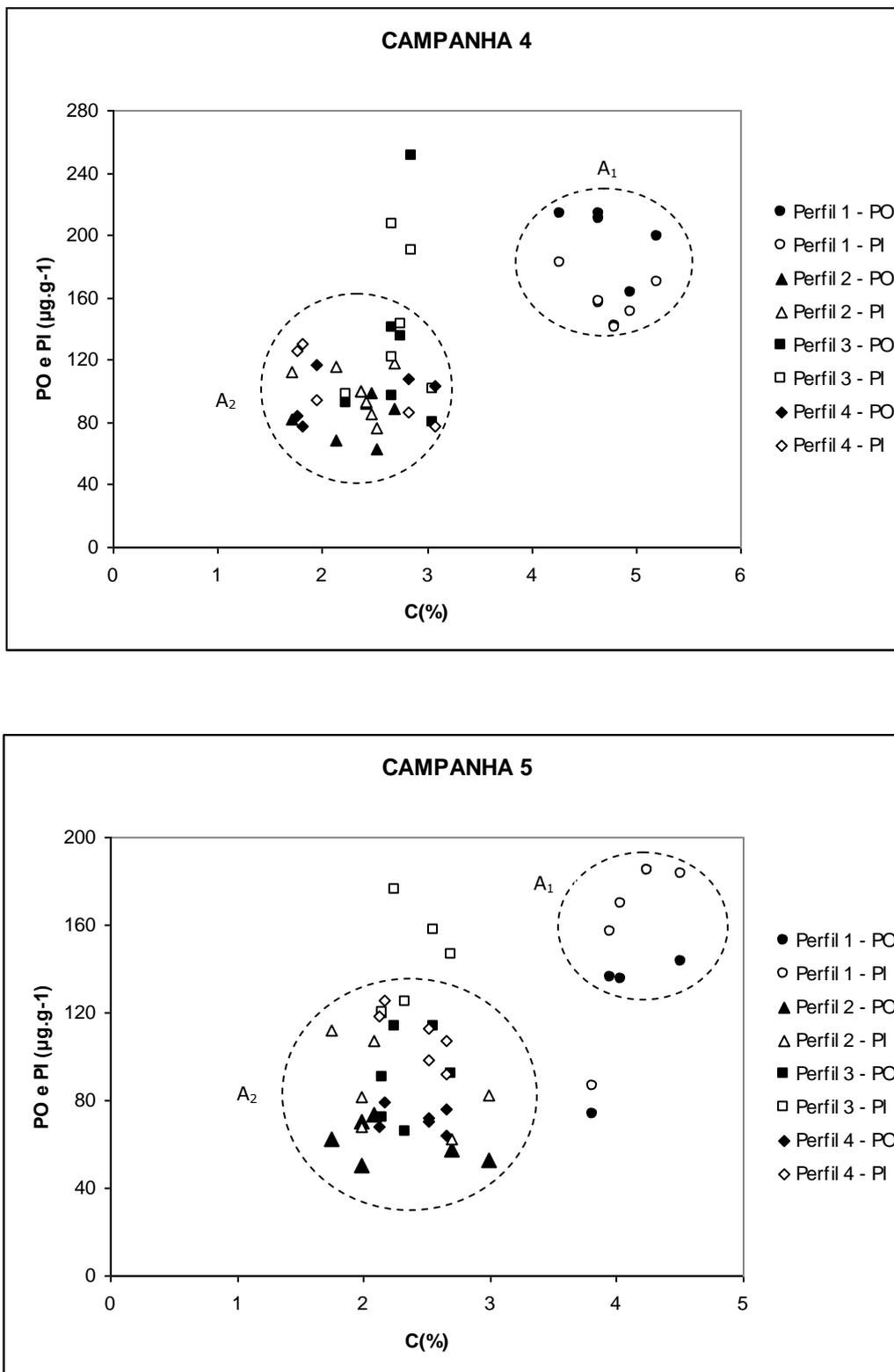
depositados no sedimento superficial já iniciam um processo de acumulação para uma futura compactação mesmo numa coluna sedimentar de 70 cm.



**Figura 3.23** - Correlação fósforo orgânico e fósforo inorgânico versus carbono orgânico (campanhas 1 e 2) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiíba – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>, significam áreas 1, 2 e 3.



**Figura 3.24** - Correlação fósforos orgânico e inorgânico versus carbono orgânico (campanha 3) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência - Iguaiá - Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>, significam áreas 1, 2, 3 e 4.



**Figura 3.25** - Correlação fósforos orgânico e inorgânico versus carbono orgânico (campanhas 4 e 5) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, significam áreas 1 e 2.

### 3.3.4 pH no sedimento do manguezal

Segundo Berredo *et al*, 2003, nos manguezais do estuário do rio Marapanim no Pará, em zonas mais antigas e susceptíveis às oscilações sazonais (período de chuvas e de estiagem) e às trocas com o meio atmosférico, os sedimentos costumam ser oxidados na porção superior, até mais ou menos 40 cm de profundidade, com pH ácido (abaixo de 6,0) e salinidade intersticial alta (acima de 30‰). Esses parâmetros são influenciados pela intensa evaporação nos períodos de estiagem. Na zona oxidada, os sedimentos apresentam cor marrom-avermelhada provocadas por fases oxidadas de ferro.

Em solos de manguezais mais jovens dessa mesma região, a baixa declividade favorece a permanência das águas o ano todo. Em consequência os sedimentos são predominantemente redutores, com valores de Eh negativos e pH de fracamente ácidos a neutros, e salinidade abaixo de 40‰ no período de estiagem (BERREDO *et al*, 2003).

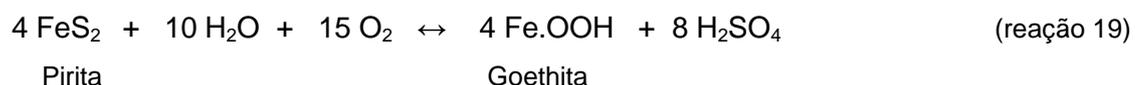
Os sedimentos do manguezal da área estudada neste trabalho mostram características mais semelhantes a manguezais de solos mais recentes, em virtude dos valores de pH, mais para ácidos e próximos à neutralidade, e salinidade abaixo de 40‰. Os valores de pH no sedimento do manguezal em estudo mostraram-se de levemente alcalinos a ácidos (ver tabela 3.18 e diagramas na figura 3.26).

Em ambientes de mangues mais jovens onde os sedimentos se desenvolvem bem fisicamente, coexistindo com mangues mais maduros e estruturalmente mais diferenciados, as características geoquímicas como pH, Eh e salinidade intersticial evoluem rapidamente. Neste estudo não foi possível obter valores de Eh, entretanto, os valores de pH tendem a caracterizar o ambiente pantanoso do manguezal em ambiente redutor, se for levado em consideração os valores de amônio nas águas intersticiais, uma vez que estas foram originadas do próprio sedimento.

Os valores de salinidade intersticial abaixo de 40‰ são também característicos de ambientes redutores. Os valores mais ácidos do pH ficaram nas faixas de 3,52 a 4,74 e 3,52 a 4,01 em dois perfis da campanha de fevereiro/08 (início de período chuvoso) e nas faixas de 3,01 a 3,55 e 3,14 a 5,01 na campanha de agosto/07 (início de período seco), portanto se enquadrando na categoria de solos extremamente ácidos a moderadamente ácidos.

O sedimento também se mostrou alcalino, notadamente na campanha 4 em período seco com dois perfis (2 e 3) insistindo em manter-se alcalino por todas as secções de 10 em 10 cm e moderadamente alcalino em todo um perfil (perfil 3) em período chuvoso (maio-campanha 2). Essa acentuada alcalinidade é resultante do início de formação de hidróxidos de ferro, de alumínio e de outros metais.

O pH do solo é um importante parâmetro controlador do estado químico de oxi-redução e da mobilidade de muitos elementos. Os regimes de maré frequentemente afetam a química dos solos, porque durante as marés baixas o solo superficial resseca e o oxigênio penetra para regiões mais profundas desse solo, favorecendo a oxidação da pirita, conduzindo a um aumento da acidez do solo. Uma reação desse tipo pode ser representada:



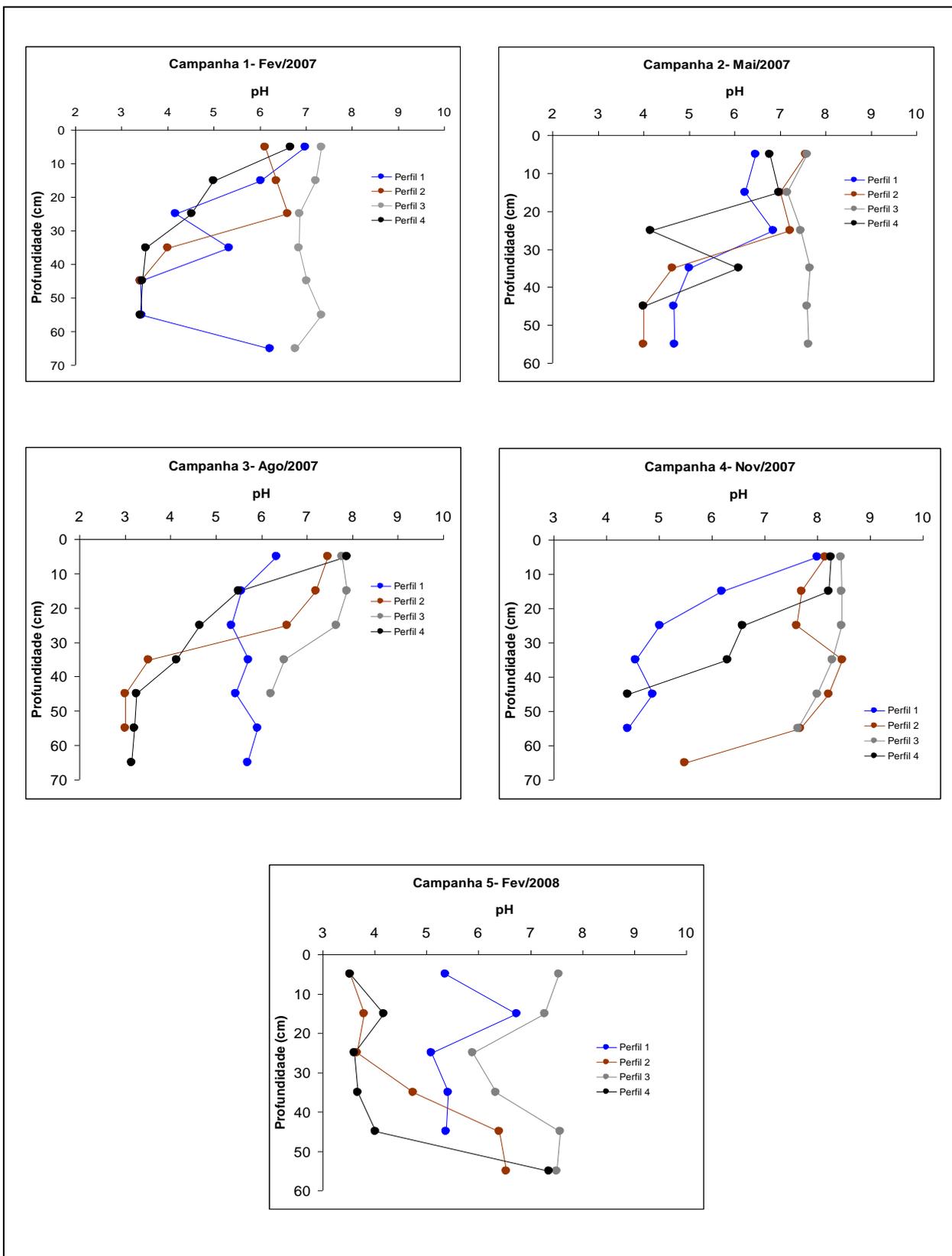
De outra forma a acidez dos solos resulta da decomposição lenta ou microbiana da liteira do manguezal. A hidrólise do tanino em plantas de manguezais e a deterioração da matéria orgânica na liteira liberam vários ácidos orgânicos. Estudos anteriores indicaram que solos onde predominam a *Rhizophora mangle*, espécie mais comum na área estudada, possuem em geral uma acidez alta (LACERDA et al, 1995).

**Tabela 3.18** – Valores de pH no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Profund. (cm)	Campanha 1 - Fevereiro/07 (início de período chuvoso)				Campanha 2 - Maio/07 (período chuvoso)			
	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4
5	6,98	6,11	7,34	6,67	6,47	7,56	7,59	6,77
15	6,02	6,36	7,21	5,00	6,23	7,00	7,17	6,98
25	4,17	6,61	6,87	4,52	6,85	7,23	7,46	4,16
35	5,34	4,00	6,85	3,53	5,00	4,63	7,66	6,09
45	3,41	3,41	7,02	3,45	4,66	4,00	7,59	4,00
55	3,44	-	7,34	3,41	4,68	4,00	7,63	-
65	6,22	-	6,77	-	-	-	-	-

Profund. (cm)	Campanha 3 - Agosto/08 (início de período seco)				Campanha 4 - Novembro/08 (período seco)			
	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4
5	6,33	7,47	7,77	7,88	8,00	8,15	8,44	8,26
15	5,56	7,20	7,88	5,50	6,19	7,70	8,46	8,21
25	5,34	6,57	7,65	4,64	5,01	7,61	8,46	6,58
35	5,72	3,51	6,51	4,14	4,55	8,47	8,29	6,30
45	5,43	3,01	6,21	3,25	4,88	8,21	8,00	4,40
55	5,91	3,01	-	3,21	4,40	7,67	7,64	-
65	5,70	-	-	3,14	-	5,49	-	-

Profund. (cm)	Campanha 5 - Fevereiro/08 (início de período chuvoso)			
	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4
5	5,36	3,52	7,55	3,52
15	6,74	3,79	7,28	4,17
25	5,09	3,66	5,89	3,61
35	5,42	4,74	6,33	3,68
45	5,37	6,40	7,57	4,01
55	-	6,53	7,50	7,35
65	-	-	-	-



**Figura 3.26** - Distribuição vertical do pH (cinco campanhas) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

### 3.4 TRAÇADORES NATURAIS NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA A PARTIR DO SEDIMENTO DO MANGUEZAL

#### 3.4.1 Razões molares do carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento do manguezal

Razões elementares carbono/nitrogênio (C/N), carbono/fósforo (C/P) e nitrogênio/fósforo (N/P) são traçadores naturais no estudo da matéria orgânica em diversas matrizes, no material particulado em suspensão, na folhagem, nas raízes e no sedimento. Fazem ainda parte da composição desse sedimento a própria vegetação (floresta de manguezal principalmente), outros vegetais menores, raízes, e a liteira, que é a resultante de galhos, folhas e frutos das principais espécies de árvores de mangues. Nos manguezais da região estudada predominam as espécies *Rhizophora mangle*, *Avicenia shaueriana* e *Lacunculária racemosa*, e margeando o estuário em estudo as duas primeiras espécies. Estas ao caírem se decompõem servindo de alimentação para algumas espécies de crustáceos como os caranguejos (*ulcides cordatus*) e outros organismos que se encontram fazendo parte da fauna estuarina. Todo esse conjunto de materiais (vegetais e organismos vivos e mortos) ao se misturarem vão deixando esse sedimento mais rico em matéria orgânica.

##### 3.4.1.1 Razão molar C/N

A razão molar C/N no sedimento do manguezal apresentou uma variação de 10,22 a 39,67; entretanto, como o menor e o maior valor ficaram um pouco fora da faixa ideal para melhor discussão, a maioria dos valores da razão C/N estão numa faixa de 14,22 a 31,71, sendo esta mais representativa e mais próxima aos valores encontrados e discutidos na literatura e com condições de melhor interpretação para sugerir origem e decomposição da matéria orgânica no manguezal.

O estudo da razão C/N constitui-se numa ferramenta importante para se obter informações sobre a origem e decomposição da matéria orgânica (ALONGI, 1996). A razão C/N nas florestas de manguezais pode chegar a valores superiores a 20 (ALONGI *et al*, 1989).

Os valores da relação C/N entre 4 e 10 indicam que a matéria orgânica depositada no sedimento é proveniente de plantas não vascularizadas

(particularmente as algas), que desenvolvem em seus tecidos maiores percentagens de nitrogênio na forma de proteínas e menores percentagens de carbono para a formação de celulose, indicando que a matéria orgânica é de origem marinha (CIFUENTES *et al*, 1996; MEYERES, 1994).

Quando a razão C/N está aproximada ou superior a 20, a matéria orgânica depositada no sedimento é proveniente de plantas vasculares (como as plantas terrestres), que contêm maiores percentagens de carbono e menores percentagens de nitrogênio em consequência do desenvolvimento de tecidos em longas cadeias de carbono (como celulose) e relativamente pobres em proteínas (MEYERES, 1997).

Melo, 2002, encontrou em sedimento de manguezal (perfis de 70 cm), valores C/N entre 15,11 e 24,44 no período chuvoso e entre 10,42 e 23,87 no período seco.

Altos valores de C/N, isto é, valores maiores que 8,0 indicam que a matéria orgânica é oriunda de plantas vasculares ou terrestres, enquanto que valores baixos, menores que 8,0 revelam matéria orgânica de origem marinha (CIFUENTES *et al*, 1996).

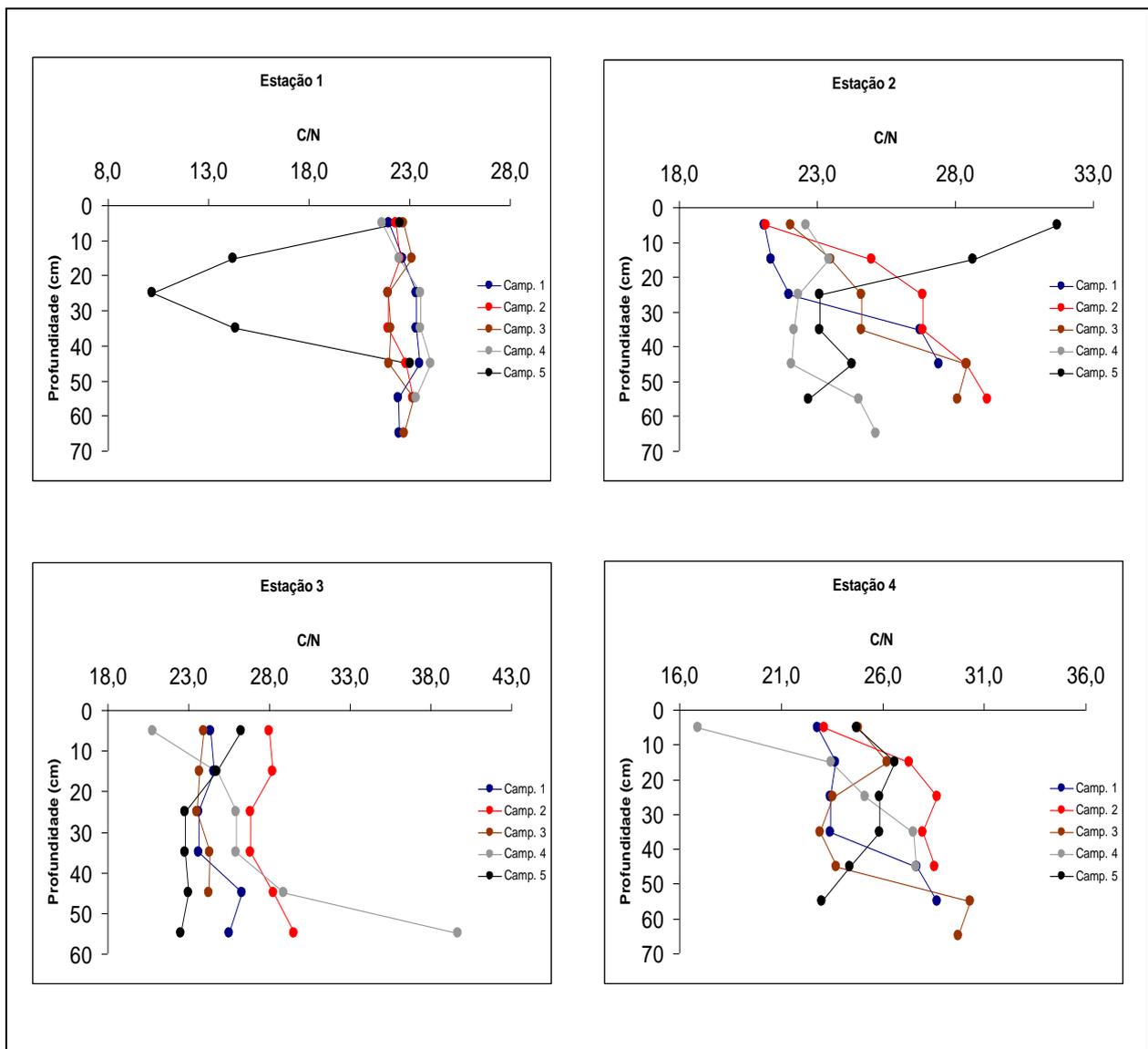
No presente trabalho, apresenta-se as razões molares para o sedimento do manguezal nas cinco campanhas estudadas. A figura 3.27 mostra diagramas de variação dessa razão C/N e os reais valores numéricos se encontram tabelados nos apêndices (14 a 18).

Meyers, 1994, afirma que os diferentes tamanhos da fração sedimentar possuem diferentes razões C/N. Segundo o autor, geralmente a razão C/N nos sedimentos finos é menor do que nos sedimentos grossos. Esta condição pode ser influenciada por fatores como o tipo de detrito orgânico e a composição mineral, variando de acordo com o tamanho da partícula. Nesta pesquisa, todos os parâmetros analisados no sedimento foram realizados na fração (silte + argila), fração considerada fina, que muito embora alguma areia passasse pela malha da peneira (0,062 mm), a areia que se juntou ao sedimento peneirado é a areia mais fina que se encontra entre 0,062 e 0,004 mm.

Razões molares entre o carbono e o nitrogênio podem ser indicadoras da fonte preferencial de compostos orgânicos em sedimentos marinhos que contêm matéria orgânica proveniente de diferentes origens, como é o caso de ecossistemas estuarinos e de manguezais (ANDREWS *et al*, 1998). Neste sentido a razão C/N tem sido usada para distinguir entre matéria orgânica sedimentar cuja origem esteja associada a plantas terrestres ou a algas marinhas. A distinção entre baixos valores

de C/N (entre 4 e 10 – algas) e altos valores (> 20 – plantas vasculares terrestres) segundo Meyers, 1993, surge a partir da abundância de celulose nas plantas vasculares e ausência nas algas, e as taxas mais baixas dessa razão se dá pelo fato da matéria orgânica algal ser rica em proteínas, portanto com maiores concentrações de nitrogênio.

Quando os sedimentos apresentam elevadas razões C/N (altas concentrações de carbono e baixas concentrações de nitrogênio) evidencia-se uma maior participação da matéria orgânica de origem continental no sistema, ao passo que baixas razões C/N significam uma dominância de matéria orgânica de origem marinha (BURONE *et al*, 2003).



**Figura 3.27** - Distribuição vertical da razão molar C/N (por estação) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguatiba – Paço do Lumiar (MA).

A razão C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência teve suas variações por estação de coleta da seguinte forma: Estação 1, variando de 10,22 a 24,06; estação 2, variando de 21,09 a 31,71; estação 3, variando de 20,78 a 39,67 e estação 4, variando de 16,92 a 30,33. Nessa faixa de variação (10,22 e 39,67) a razão C/N como traçador natural da matéria orgânica no sedimento revela que essa matéria orgânica é de origem mista tendendo a continental em 3,35% das amostras (C/N com valores entre 15 e 20) e de origem totalmente continental em 96,65% das amostras (C/N com valores acima de 20). De outra forma, amostras que ficaram com valores de C/N entre 23,33 e 31,71 têm matéria orgânica oriunda de plantas vasculares ou terrestres, ficando, portanto, outro grupo de amostras com valores entre 16,92 e 23,20; estes ainda são considerados valores de C/N em que a matéria orgânica é de origem continental no sistema manguezal.

Por campanha, obedecendo ao critério da sazonalidade, as variações da razão C/N são as seguintes: 1ª Campanha (21,09 a 28,70); 2ª Campanha (21,14 a 29,50); 3ª Campanha (21,92 a 30,33); 4ª Campanha (16,92 a 39,67) e 5ª Campanha (10,22 a 31,71).

Tan *et al*, 1991 consideraram em sedimentos de manguezal razão C/N entre 12 e 14, como resultantes da produção estuarina ou de origem marinha e acima de 14 como sendo da matéria orgânica de origem terrestre.

Melo, 2002 encontrou no sedimento do manguezal do Igarapé Nunca Mais – Raposa (MA), valores entre 10 e 22 para C/N em sedimentos superficiais e valores mais baixos no fundo do perfil. Conclui que na superfície a matéria orgânica se encontrava no processo inicial de sua decomposição e mais para o fundo do perfil (em direção a 70 cm) que a matéria orgânica estava em estado um pouco mais avançado dessa decomposição.

Schwendenmann, 1998, encontrou entre a superfície e 60 cm de sedimento de manguezal no Furo do Chato – Bragança (PA), valores entre 14,8 e 16,8 para C/N, com os valores mais baixos sempre em direção ao fundo do perfil de 60 cm. Esse mesmo autor encontrou também valores superiores da razão C/N no período chuvoso (entre 16 e 18) e no período seco (C/N = 15).

Nesta pesquisa, as razões molares C/N dentro dos perfis de 50, 60 ou 70 cm de sedimento não seguiram esse comportamento de ir registrando valores mais baixos em direção ao fundo dos perfis. Em algumas estações a razão C/N ocorreu diminuindo até o meio do perfil, mas voltando a aumentar em direção ao fundo. Em

outras estações, ocorreu dessas razões mostrarem-se muito próximas entre si e na maioria dos perfis a tendência foi de os valores registrarem-se superiores em direção aos últimos centímetros do perfil e essa mesma tendência valeu para as concentrações em percentuais de carbono e de nitrogênio, pois foram a partir dessas concentrações que as razões molares foram calculadas. Oliveira *et al*, 2003, estudando sedimentos de manguezais observou que carbono orgânico e matéria orgânica aumentaram com a profundidade em uma região estuarina da Baía de Todos os Santos (BA), e argumentou que esse aumento ocorre por uma série de fatores naturais como tipo vegetação, sazonalidade e localização dos pontos de coleta.

#### 3.4.1.2 Razão molar C/P

Da mesma forma que a razão C/N, a razão C/P pode ser utilizada na determinação da origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (RUTTENBERG e GOÑI, 1997).

Ramirez e Rose, 1992, mostram que a razão C/P apresenta uma larga faixa de variação: bactérias terrestres com C/P = 43; animais com C/P = 78; plantas com C/P = 790; fungos com C/P = 188 e matéria orgânica do solo com C/P = 108. Esses autores obtiveram valores da razão C/P para sedimentos marinhos, fluviais e solos, variando de 140 a 170.

Os dados dessa razão para sedimentos de manguezais e de canal de maré, ainda são pouco discutidos na literatura.

A razão elementar C/P no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência apresentou uma variação amostral geral de 115,57 a 1037,64; com variações parciais por campanha da seguinte forma: campanha 1 (275,95 a 1037,64); campanha 2 (220,34 a 838,15); campanha 3 (115,57 a 366,36); campanha 4 (167,33 a 465,00) e campanha 5 (207,59 a 615,16). Por estação as variações foram: estação 1 (171,27 a 615,16); estação 2 (115,57 a 867,26); estação 3 (149,73 a 878,33) e estação 4 (143,93 a 1037,64).

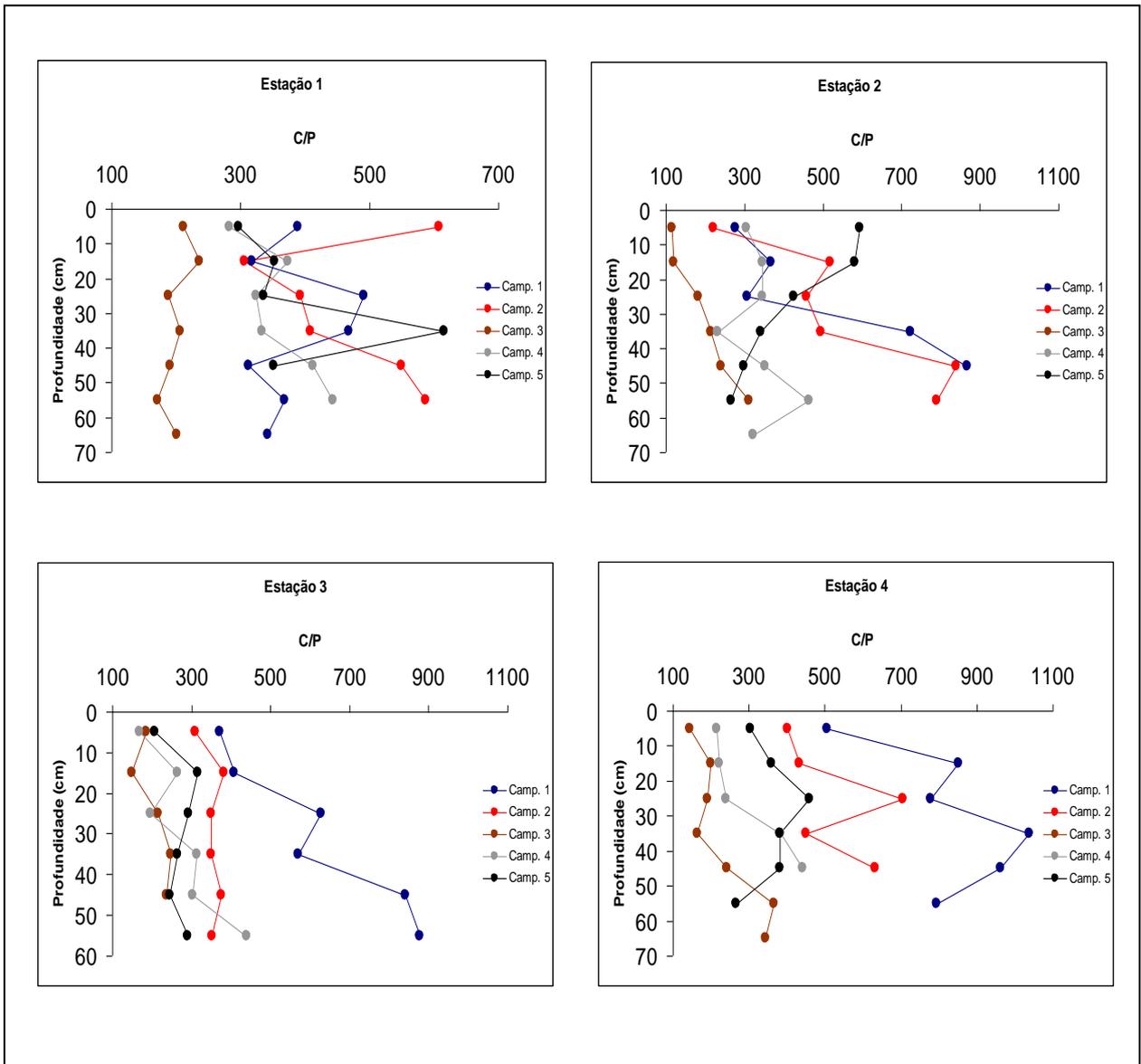
O parâmetro razão molar (C/P) também foi calculado em todos os perfis com valores para os intervalos de 10 cm da superfície para o fundo do testemunho. As tabelas mais completas estão disponibilizadas nos apêndices (19 a 23), e neste item mostram-se os gráficos em uma distribuição vertical (ver figura 3.28). Como são

várias as origens da matéria orgânica em sedimentos de manguezais e de estuários interpretados a partir das razões C/P, a tabela 3.19 a seguir apresenta faixas de variações com indicação das principais origens dessa matéria orgânica nesse tipo de sedimento.

**Tabela 3.19** – Origem da matéria orgânica em sedimentos estuarinos e de manguezais a partir dos valores da razão molar C/P.

Origem da matéria orgânica no sedimento	Valores de C/P	Referência
Origem bacteriana e de animais	C/P: 65 a 80	Cifuentes <i>et al</i> , 1996
Origem no fitoplâncton marinho	C/P: < 108	Cifuentes <i>et al</i> , 1996
Indicam matéria orgânica do solo	C/P: 108 a 139	Alongi <i>et al</i> , 1989
Sedimentos marinhos, fluviais e do próprio solo	C/P: 140 a 170	Ramirez e Rose, 1992
Não encontrada na literatura	C/P: 170 a 200	---
Tecidos foliares de plantas superiores	C/P: > 300	Ramirez e Rose, 1992
Podem indicar matéria orgânica terrestre ou do manguezal	C/P: 200 a 300	Ramirez e Rose, 1992

No sedimento do manguezal estudado, a razão C/P teve uma variação no geral de 115,57 a 1037,64; uma variação considerada larga, tornando-se mais complexa a interpretação acerca da origem da matéria orgânica; todavia, após verificação do comportamento do referido parâmetro em todas as amostras, faz-se o seguinte comentário. A matéria orgânica do sedimento do manguezal em estudo tendo como traçador a razão molar carbono/fósforo (C/P) teve origem fluvial e do próprio solo em 6% das amostras (o correspondente a 7 amostras); de origem terrestre e do manguezal através da queda da liteira em 28,5% da amostragem (o equivalente a 34 amostras) e de tecidos foliares de plantas superiores em 65,5% da amostragem (o equivalente a 78 amostras).



**Figura 3.28** - Distribuição vertical da razão molar C/P (por estação) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA).

### 3.4.2 Razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) no sedimento do manguezal

As razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) foram utilizadas para identificar as fontes e os processos de decomposição da matéria orgânica no sedimento do manguezal em estudo – estuário do rio Paciência e analisadas nas porções em que se caracterizaram regiões de superfície, meio e fundo dos perfis. Com razões isotópicas do carbono e do nitrogênio também é possível se obter informações sobre a contribuição das fontes marinhas, do próprio manguezal e do material continental durante o período de estudo.

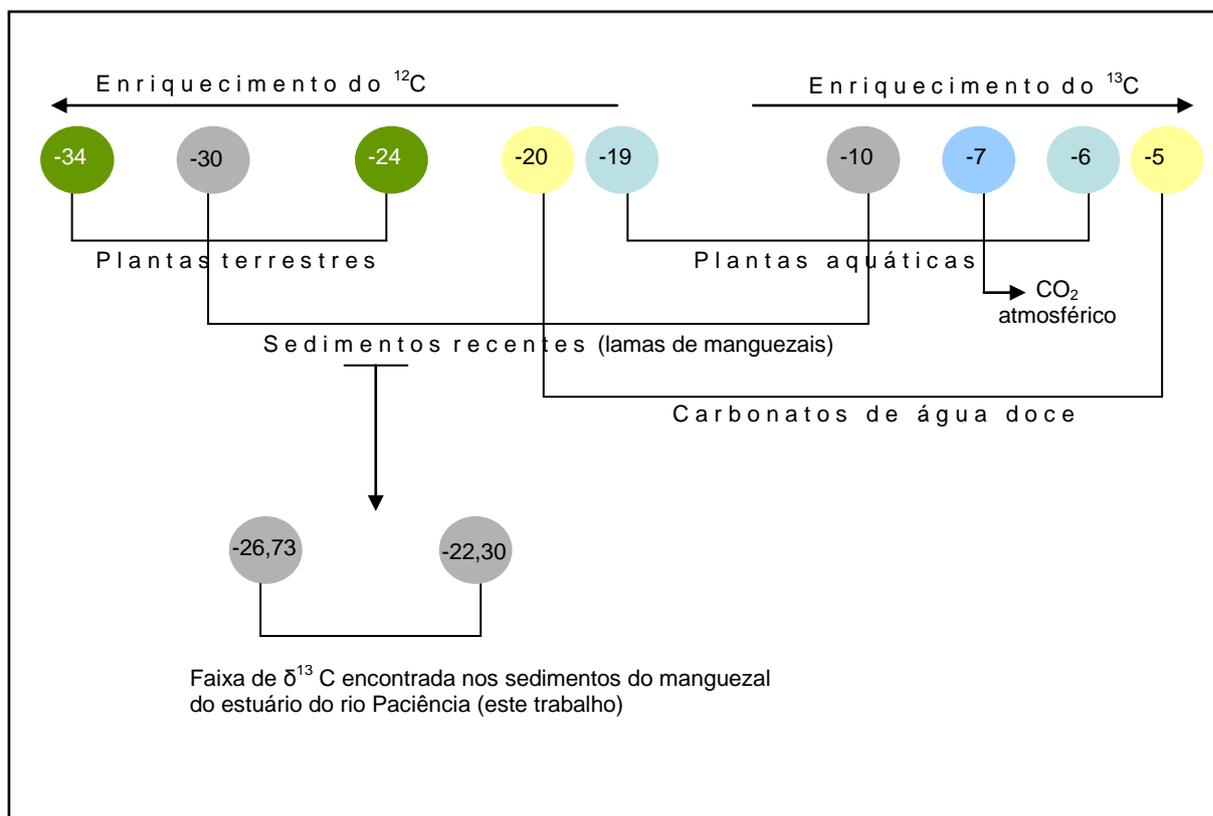
#### 3.4.2.1 Razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )

Segundo Cifuentes *et al*, 1996, a faixa de valores de razões isotópicas para sedimentos recentes, onde estão inseridos os sedimentos de manguezais é de -30 a -10 ‰. A razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de todo o material analisado neste estudo mostra uma faixa de variação entre -26,73 a -22,30 ‰, uma faixa considerada estreita em comparação a outros trabalhos. Isto evidencia que numa coluna sedimentar de 70 cm de um ambiente natural ainda muito pouco impactado, com sedimento muito homogêneo apresentando sempre coloração cinza escuro e ausência de fases de horizontes intempéricos, era de se esperar que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se registrassem muito próximos entre si.

Estudos anteriores realizados por Andrews *et al*, 1998 e Buillon *et al*, 2003, revelam que os menores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (aproximadamente - 27‰) em ambientes transicionais costeiros estão presentes em porções próximas à costa ou em áreas adjacentes à desembocadura de rios com elevada vazão, enquanto que os maiores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (aproximadamente -20‰) estariam associados a depósitos de carbono orgânico de ambientes marinhos.

Mauriel *et al*, 2003, estudando razões isotópicas do carbono em sedimentos de manguezais confirmou que numa pequena faixa de variação (-27,80 a -23,70 ‰), a matéria orgânica do sedimento pode ter diferentes fontes, ou seja: valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -26,50 a -26,07 ‰: predominância de material oriundo da fonte fluvial; valores de -27,80 a -26,08 ‰: mistura do material fluvial e do manguezal e valores de -24,93 a -23,70 ‰: matéria orgânica com mais influência da fonte marinha.

O esquema da figura 3.29 mostra faixas de valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , segundo Cifuentes *et al*, 1996, para alguns compartimentos, direcionando o enriquecimento de  $^{12}\text{C}$  e de  $^{13}\text{C}$ . A pequena faixa de valores mais abaixo corresponde aos valores encontrados nos sedimentos do manguezal estudado - estuário do rio Paciência.



**Figura 3.29** - Valores de  $^{13}\text{C}$  em alguns compartimentos terrestres e aquáticos incluindo sedimentos.

Além dos sedimentos estuarinos e de manguezais, outras matrizes nesses ambientes são estudadas e possuem suas faixas de valores. Cada trabalho encontra nessas matrizes valores diversificados para razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$ ), mas sempre aproximados. Além do sedimento essas razões são analisadas em árvores de mangue de diferentes espécies, material particulado em suspensão, plânctons, fitoplânctons e gramíneas marinhas. Todos esses microsistemas e organismos são capazes de dar respostas e auxiliar na interpretação da origem da matéria orgânica, assim como do processo de sedimentação e diagênese pelos valores dessa razão isotópica.

No sedimento do manguezal neste estudo, as faixas de variação para razão isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) se mostraram muito semelhantes aos de Mauriel *et al*, 2003. Apesar de nossa metodologia ter utilizado amostras de superfície, meio e fundo, os

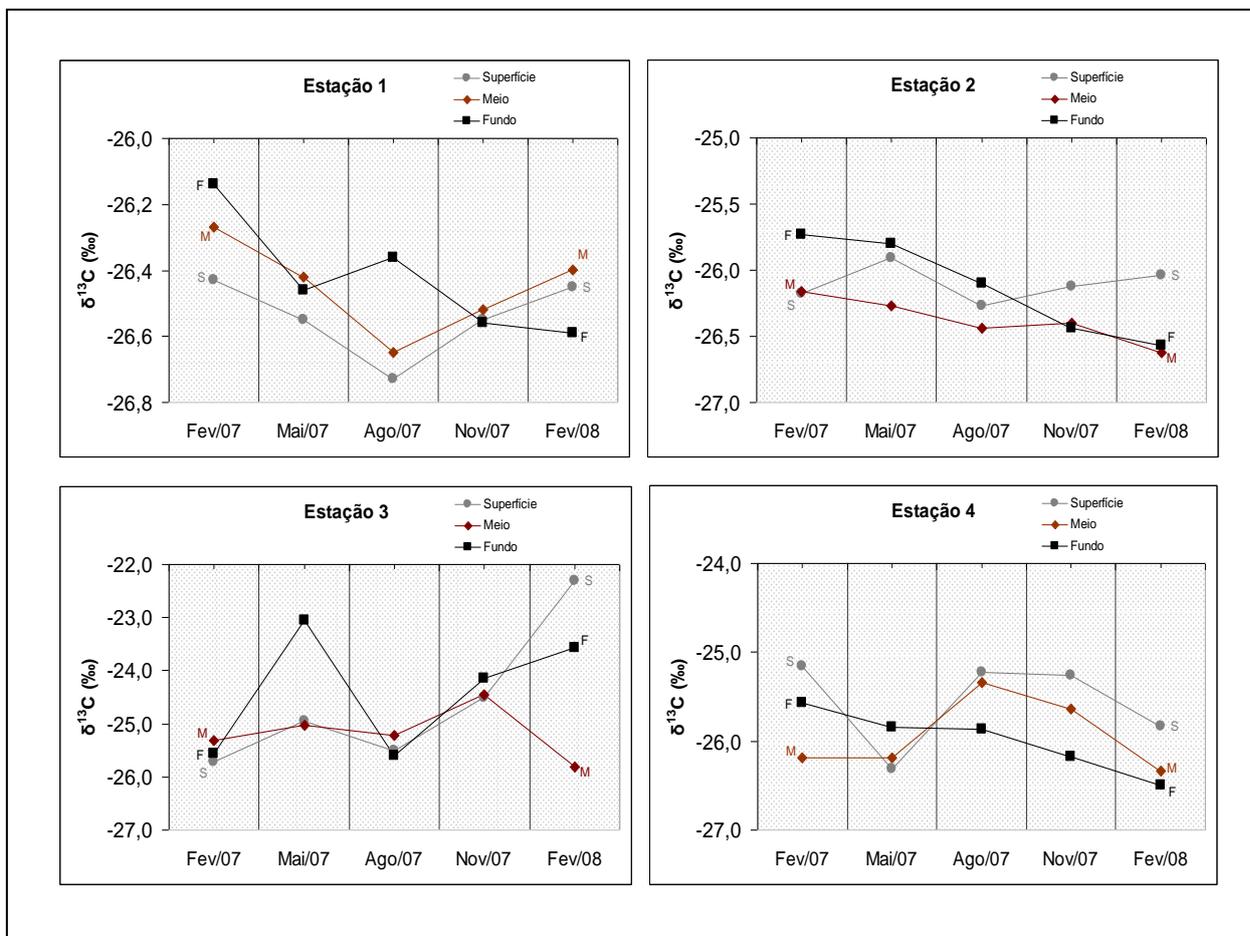
intervalos de variação foram muito pequenos, pouco se observando picos de variação entre os valores ou algum tipo de anomalia. Os valores de razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) no sedimento do manguezal em estudo estão disponibilizados na tabela 3.20.

A maior amplitude de variação na razão isotópica do carbono ( $\Delta\delta^{13}\text{C} = -3,51\text{‰}$ ) foi encontrada na estação 3 e a menor ( $\Delta\delta^{13}\text{C} = -0,11$ ) na estação 2.

**Tabela 3.20** – Razões isotópicas do carbono e do nitrogênio no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

CAMPANHAS	ESTAÇÃO 1					
	Superfície		Meio		Fundo	
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fev/07	-26,43	9,24	-26,27	4,95	-26,14	5,13
Mai/07	-26,55	4,80	-26,42	4,44	-26,46	4,16
Ago/07	-26,73	4,03	-26,65	4,24	-26,36	4,16
Nov/07	-26,55	5,72	-26,52	5,62	-26,56	5,85
Fev/08	-26,45	5,31	-26,40	5,05	-26,59	5,59
CAMPANHAS	ESTAÇÃO 2					
	Superfície		Meio		Fundo	
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fev/07	-26,18	4,99	-26,16	5,69	-25,73	3,48
Mai/07	-25,91	4,85	-26,27	3,10	-25,80	2,41
Ago/07	-26,27	5,18	-26,44	3,57	-26,10	3,52
Nov/07	-26,12	5,33	-26,40	5,32	-26,44	4,14
Fev/08	-26,04	4,01	-26,62	4,20	-26,57	5,52
CAMPANHAS	ESTAÇÃO 3					
	Superfície		Meio		Fundo	
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fev/07	-25,72	4,56	-25,31	4,10	-25,57	4,12
Mai/07	-24,95	2,80	-25,03	2,34	-23,05	2,46
Ago/07	-25,51	4,92	-25,21	4,86	-25,61	4,21
Nov/07	-24,50	6,25	-24,46	5,24	-24,15	5,66
Fev/08	-22,30	4,40	-25,81	4,07	-23,57	5,21
CAMPANHAS	ESTAÇÃO 4					
	Superfície		Meio		Fundo	
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fev/07	-25,16	4,58	-26,19	3,27	-25,57	3,51
Mai/07	-26,31	2,56	-26,19	2,17	-25,84	1,74
Ago/07	-25,23	4,92	-25,34	4,47	-25,87	3,02
Nov/07	-25,26	5,15	-25,64	4,39	-26,18	4,07
Fev/08	-25,83	4,41	-26,34	4,01	-26,50	4,53

Quatro diagramas fixados na figura 3.30, mostram os valores da razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) no sedimento do manguezal estudado, destacando o comportamento deste parâmetro na superfície, no meio e no fundo de cada perfil (estações 1, 2, 3 e 4) por campanha.



**Figura 3.30** - Diagramas de razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

Verificando as razões  $\delta^{13}\text{C}$  tabeladas e diagramadas, pode-se dizer que por este parâmetro, o sedimento do manguezal estudado tem matéria orgânica originada da mistura de material fluvial e do próprio manguezal em 53,3 % das amostras; matéria orgânica de origem marinha em 8,3 % das amostras e o restante, 38,4% para materiais de diferentes fontes: material de plantas terrestres, com  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -30 a -23 ‰, material do fitoplâncton marinho, com  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -24 a -18 ‰, mas especialmente matéria orgânica originada de plantas do pântano (floresta de manguezal), com  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -26 a -23 ‰.

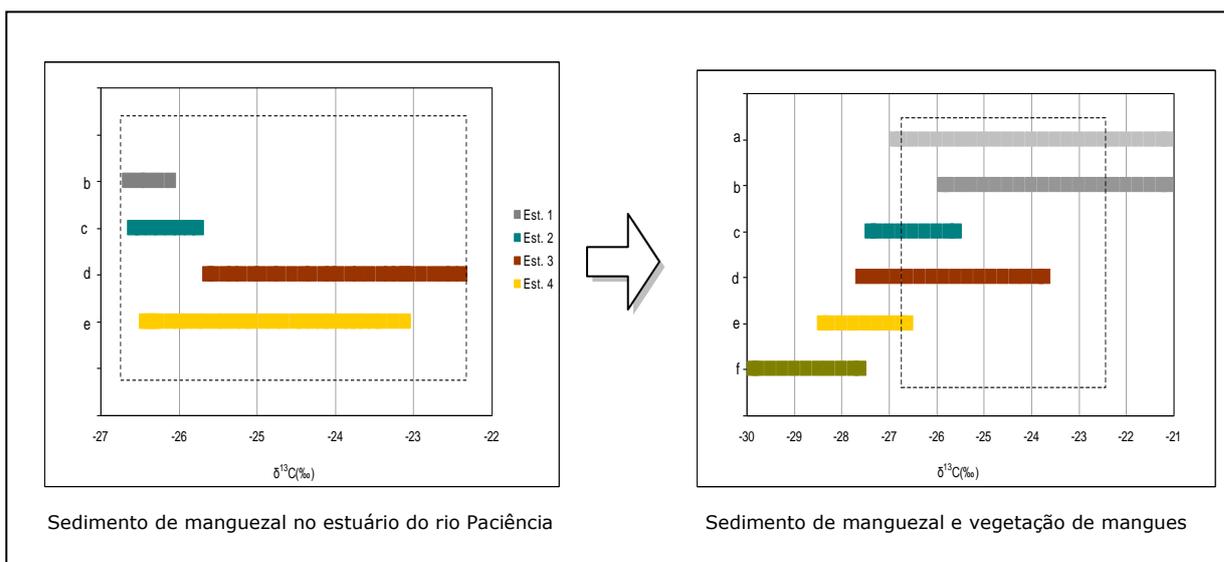
As maiores diferenças de  $\delta^{13}\text{C}$  entre superfície e fundo se registraram na estação 2, campanha de fevereiro/2007 (-26,18 a -25,73 ‰), na estação 4, campanha de maio/2007 (-26,31 a -25,84 ‰) e na estação 3, campanha de fevereiro/2008, da superfície para o meio (-22,30 ‰ na superfície e -25,81‰ no meio do perfil). Para as estações 2 e 4 a causa da variação se relaciona a um ganho de carbono na superfície do solo do manguezal e para a estação 3 a uma perda de carbono na superfície do solo do manguezal atribuída aos processos de sedimentação.

Os resultados da razão isotópica do carbono  $\delta^{13}\text{C}$  do sedimento de manguezal nesta pesquisa estão comparados com resultados de sedimentos de ambientes semelhantes (estuarinos e de manguezais) de outras regiões brasileiras e de outras partes do globo terrestre (ver tabela 3.21).

**Tabela 3.21** - Valores de razões isotópicas do carbono  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) em sedimentos estuarinos e de manguezais de diferentes regiões e do manguezal em estudo.

<b>Ambiente</b>	<b>Valores de <math>\delta^{13}\text{C}</math> (‰)</b>	<b>Referência</b>
Sedimentos estuarinos em ambientes transacionais costeiros – Tay Estuary Scotland	-28,00 a -25,40	Thornton e Mc Manus, 1994
Sedimentos de manguezais no Igarapé Nunca Mais – Raposa (MA)	-26,75 a -22,45	Melo, 2002
Sedimentos de manguezais – Canal do Funil – Estuário do Rio São Francisco	-27,80 a -23,70	Mauriel et al, 2003
Sedimentos do Estuário do Rio São Francisco	-27,90 a -22,70	Santos, 2007
Sedimentos negros de manguezais – Gaudani Godavari Estuary – Andhra Pradesh - Índia	-32,00 a -27,00	Bouillon <i>et al</i> , 2008
Sedimentos marinhos do Ártico: Sedimentos livres Sedimentos presos	-27,00 a -21,00 -26,00 a -20,50	Belt <i>et al</i> , 2008
Sedimentos de manguezais do estuário do rio Paciência – Paço do Lumiar (MA)	-26,73 a -22,30	Este trabalho

A faixa de variação dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no sedimento estudado está também representada em um gráfico de barras (figura 3.31) para efeito de comparação e inserção em outras faixas de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em sedimentos de manguezais e material vegetal de mangues.



**Figura 3.31** - Faixa de variações para razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$ ) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência e de manguezais de outras regiões.

Os tipos de sedimentos do quadro comparativo à direita na figura 3.31 acima são: a) sedimentos marinhos superficiais livres (BELT *et al*, 2008); b) sedimentos marinhos presos (BELT *et al*, 2008); c) sedimentos de manguezal (LACERDA *et al*, 1995); d) sedimentos de manguezal (MAURIEL *et al*, 2003); e) sedimento de manguezal (BOILLON *et al*, 2003) e f) material vegetal de mangues (BOILLON *et al*, 2008). O quadro tracejado no interior do quadro comparativo da figura 3.31, representa a inserção dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência em estudo com as faixas de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de sedimentos semelhantes. A única faixa fora do quadro tracejado corresponde a materiais de vegetação de mangues.

#### a) Correlações C/N e $\delta^{13}\text{C}$

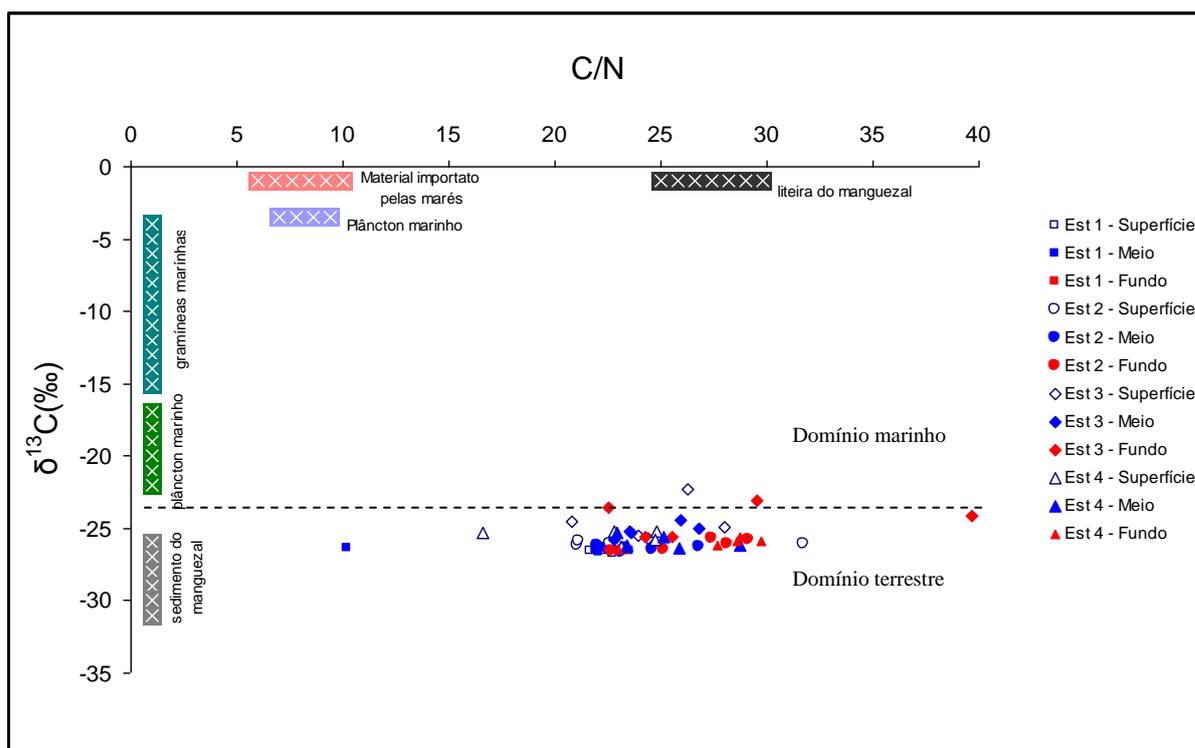
Correlações entre razões molares (C/N) e razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) também indicam origem da matéria orgânica no sedimento do manguezal, mostrando o domínio marinho ou terrestre pelas suas variações (FLORENTINE e FRICKE, 2007).

Florentine e Fricke, 2007, utilizaram um modelo de interpretação para a origem da matéria orgânica de sedimento de vários locais entre três baías em Vieques, Porto Rico; correlacionando C/N e  $\delta^{13}\text{C}$ , colocando como referência a  $\delta^{13}\text{C}$  de gramíneas marinhas, plâncton marinho, sedimento do manguezal e a liteira

(material deteriorado proveniente de árvores de mangues), descobrindo material orgânico de origem marinha e terrestre.

Um diagrama correlacionando C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  é mostrado na figura 3.32. As faixas de variações das razões C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  para as diferentes matrizes destacadas no gráfico, foram citadas por diferentes autores, a saber: razão isotópica do carbono  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -15 a -3 ‰ em gramíneas marinhas (BOUILLON *et al*, 2008);  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -22 a -17 ‰ em plâncton marinho e  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -31 a -26 ‰ em sedimento de manguezais (BELT *et al*, 2008). As variações da razão C/N indicadas para a liteira do manguezal (25 a 30), material importado das marés (6 a 12) e para o plâncton marinho (5 a 10) também se encontram destacadas no gráfico.

Apesar de a matéria orgânica por outros modelos interpretativos ter tido origem tanto marinha quanto continental (terrestre), por este tipo de correlação nota-se que a matéria orgânica do sedimento em estudo teve origem predominantemente terrestre.



**Figura 3.32** - Correlações C/N versus  $\delta^{13}\text{C}$  no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência indicando matéria orgânica de domínio terrestre.

### 3.4.2.2 Razões isotópicas do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ )

Na atmosfera, a razão  $\delta^{15}\text{N}$  é igual a zero. Na vegetação, para espécies arbóreas fixadoras de nitrogênio, que adquirem esse nutriente da atmosfera, através da associação simbiótica, a  $\delta^{15}\text{N}$  pode apresentar uma variação entre -2 a 2 ‰. Ao fazer a fixação do nitrogênio atmosférico, a discriminação isotópica passa por um menor número de passos metabólicos potencialmente magnificadores da razão isotópica. Isto pode diferenciar a biomassa de espécies que adquirem o N a partir dos estoques decorrentes da mineralização, que tendem a apresentar uma  $\delta^{15}\text{N}$  maior (LIU *et al*, 2007).

No solo, a composição do N tem sido reportada em uma larga escala de valores que vão desde 5 a 20‰ dependendo do tipo de ecossistema (FLORENTINE e FRICKE, 2007).

Diferente da assinatura isotópica do carbono que claramente distingue plantas  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  e que conta com várias influências identificadas, a discriminação isotópica do N ainda se encontra pouco clara para florestas tropicais.

Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  em solos são diferentes para diferentes tipos de solos, a exemplo de solo de mata, solo de pastagem, solo de plantio e sedimentos de pântanos (pântanos de florestas continentais ou pântanos de manguezais).

A tabela 3.20 e os diagramas da figura 3.33 mostram o comportamento dessa razão isotópica que se juntando aos resultados das razões  $\delta^{13}\text{C}$  ajudam nos comentários interpretativos sobre origem e decomposição da matéria orgânica no compartimento sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência em estudo.

No sedimento do manguezal em estudo a  $\delta^{15}\text{N}$  variou entre 1,74 e 9,24‰ (valores considerados distantes a todos os outros), pois desprezando estes, a faixa de variação da  $\delta^{15}\text{N}$  passará a ser de 2,34 a 6,25‰, faixa considerada mais adequada para o tipo do sedimento no ambiente estudado.

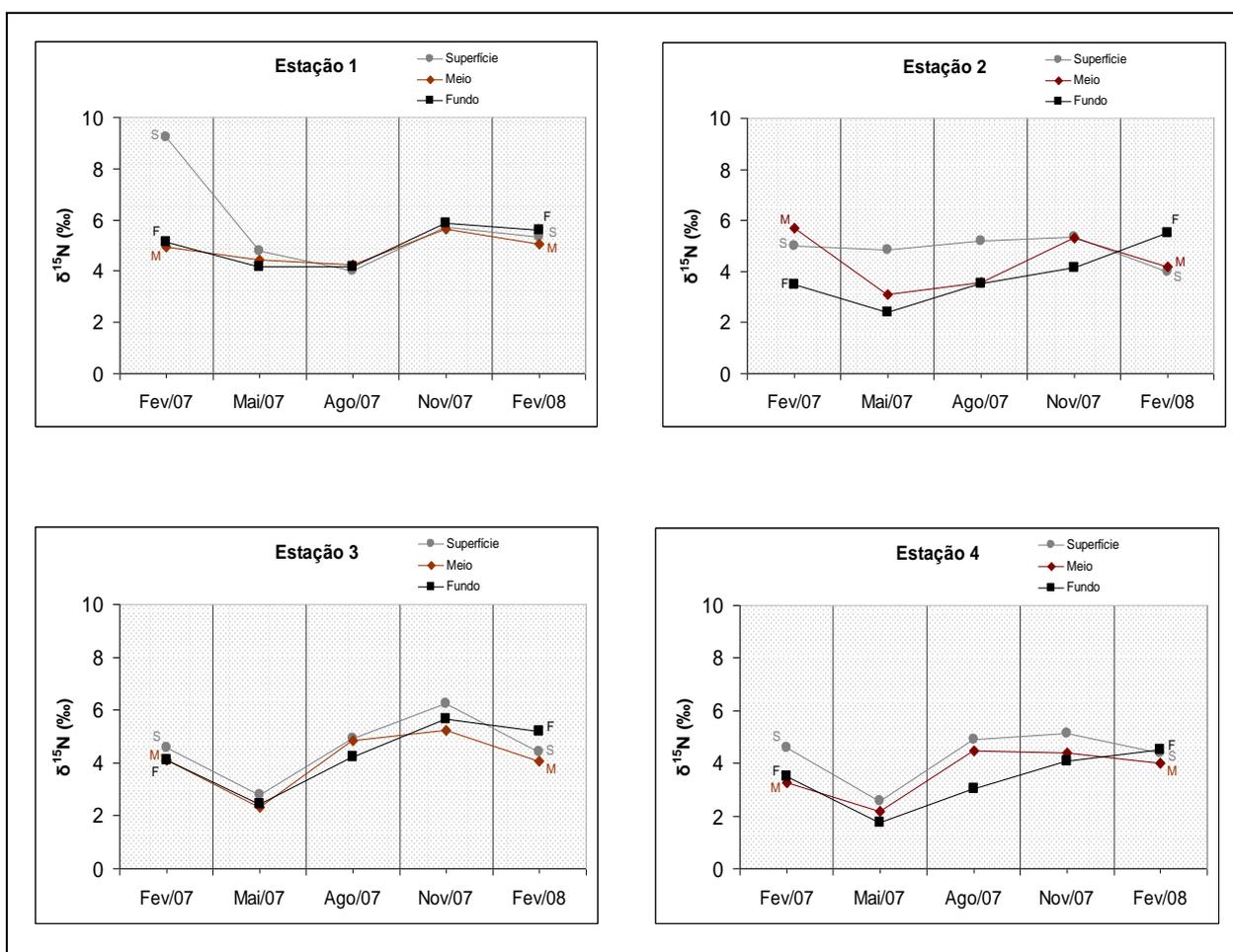
A razão  $\delta^{15}\text{N}$  nos períodos secos (agosto e novembro) apresentou um aumento na superfície dos perfis com exceção da estação 1. Isto provavelmente está associado com algas que colonizam a superfície do sedimento, só que em maio e fevereiro, meses de período chuvoso ocorreu de essa razão ter seus valores mais elevados também na superfície. Neste caso pode-se dizer que a matéria orgânica teve origem no próprio manguezal. Onde os valores mais elevados da  $\delta^{15}\text{N}$  estiveram mais para a profundidade dos perfis, precisamente na campanha de

fevereiro/08 (período chuvoso), vem mostrar que a matéria orgânica nitrogenada restante da decomposição bacteriana foi enriquecida com o isótopo mais pesado ( $^{15}\text{N}$ ).

A tabela 3.22 disponibiliza valores de  $\delta^{15}\text{N}$  para diferentes tipos de solos e sedimentos.

**Tabela 3.22** – Valores de razões isotópicas do nitrogênio  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) em diferentes tipos de solos e sedimentos de manguezal.

<b>Ambiente</b>	<b>Valores de <math>\delta^{15}\text{N}</math> (‰)</b>	<b>Referência</b>
Solo de Mata	6,31 ‰	MAZUREC et al, 2005
Solo de Pastagem	6,37 ‰	
Solo de Plantio	7,83 ‰	
<b>Sedimento de Manguezal</b>	2,55 a 4,15 ‰	MELO, 2002
Testemunho 1 – Per. chuvoso	4,15 a 5,65 ‰	
Testemunho 2 – Per. seco	1,55 a 3,95 ‰	
Testemunho 2 – Per. chuvoso	2,25 a 4,75 ‰	
Testemunho 2 – Per. seco		
<b>Sedimento de Manguezal</b>		SANTOS, 2007
Testemunho 1	4 a 5 ‰	
Testemunho 2	5 a 8 ‰	
Testemunho 3	2 a 4 ‰	
Testemunho próximo a foz	4 a 5,5 ‰	
<b>Sedimento de Manguezal</b>		Este trabalho
Testemunho 1 – Per. chuvoso	4,16 a 9,24 ‰	
Testemunho 1 – Per. seco	4,03 a 4,80 ‰	
Testemunho 2 – Per. chuvoso	2,41 a 5,69 ‰	
Testemunho 2 – Per. seco	3,52 a 5,33 ‰	
Testemunho 3 – Per. chuvoso	2,34 a 5,21 ‰	
Testemunho 3 – Per. seco	4,21 a 6,25 ‰	
Testemunho 4 – Per. chuvoso	1,74 a 4,58 ‰	
Testemunho 4 – Per. seco	3,02 a 5,15 ‰	

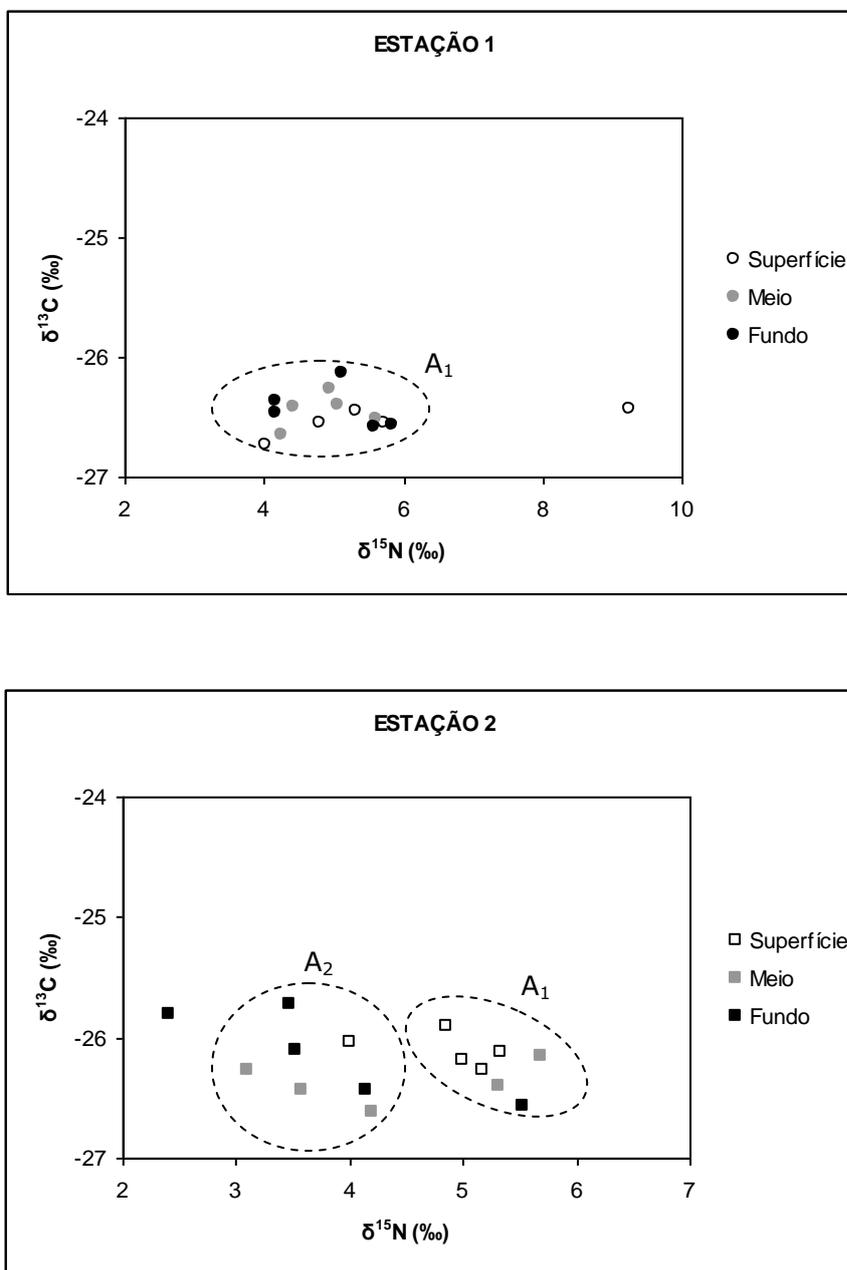


**Figura 3.33** - Diagramas de razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

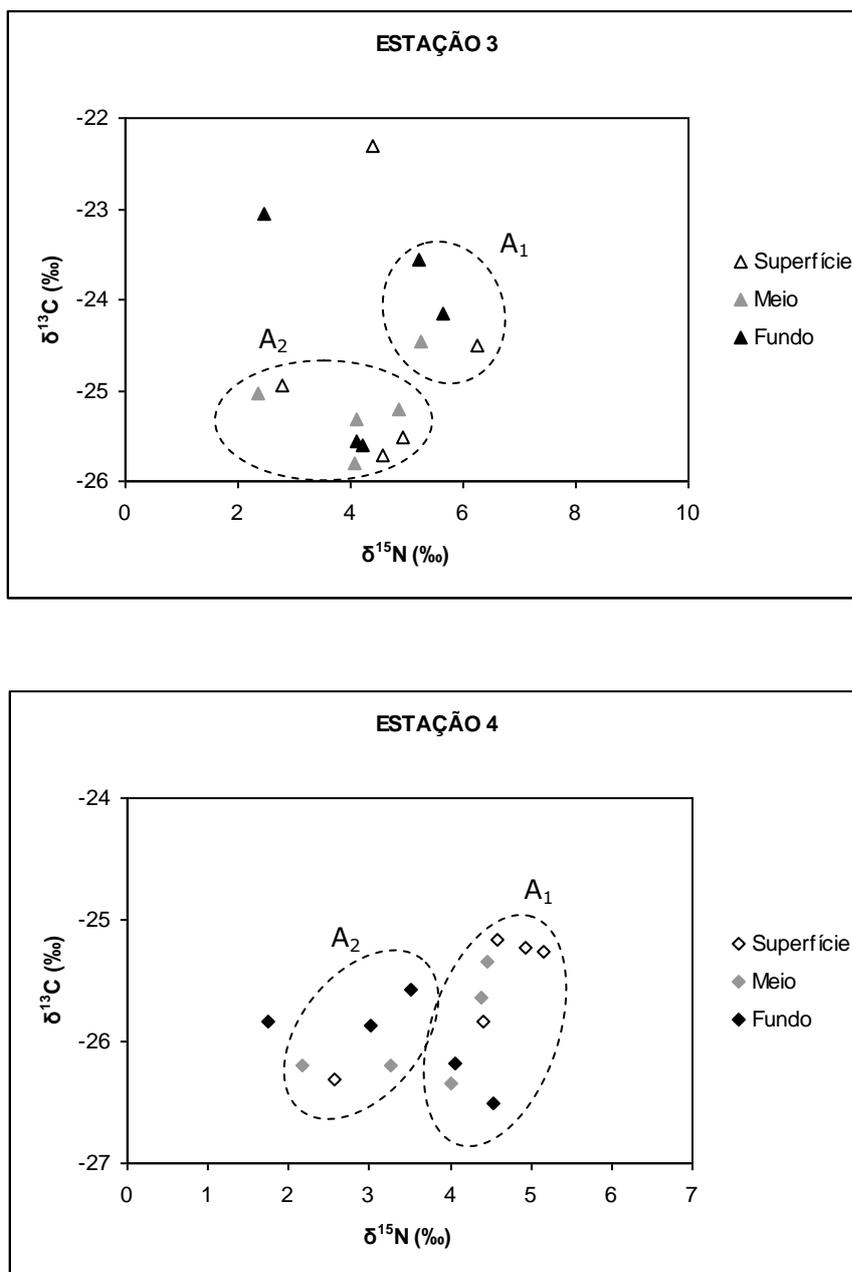
### 3.4.3 Correlações $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$

As razões  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  também foram interpretadas segundo diagramas de dispersão por estação de coleta. As correlações observadas entre as razões isotópicas do carbono e do nitrogênio para as estações 1 e 2 (figura 3.34) mostram que os processos atuantes sobre a matéria orgânica no sedimento não se alteram muito entre os meses indicados, isto é, a decomposição do carbono orgânico é acompanhada pela decomposição do nitrogênio orgânico. Na estação 1, todos os valores correlacionados (levemente mais altos no meio e no fundo do perfil) se aglomeraram entre valores que ficaram numa faixa de 4,0 a 6,0 ‰ para a razão  $\delta^{15}\text{N}$  e numa faixa de -27 a -26 ‰ para a razão  $\delta^{13}\text{C}$ , portanto, observando-se um só conglomerado (área 1). Na estação 2, os valores já ficaram mais dispersos, podendo se distinguir dois conglomerados (áreas 1 e 2), onde a variação maior foi a de  $\delta^{15}\text{N}$  (entre 2 e 6 ‰) e uma variação menor de  $\delta^{13}\text{C}$  (entre -27 a -25 ‰).

Para as estações 3 e 4 (figura 3.35), observou-se dispersões maiores, significando que a decomposição da matéria orgânica se manteve mais alterada, tanto entre os meses de coleta, quanto em nível de superfície, meio e fundo dos perfis de sedimento. Os pontos situados dentro dos círculos são agrupamentos de valores correlatos (áreas 1 e 2) e os pontos fora dos círculos são valores considerados não correlatos (outliers). A faixa de variação entre valores de  $\delta^{13}\text{C}$  nessas duas últimas estações (mais próximas à foz) foi maior (entre -27 a -22 ‰), entretanto a faixa de  $\delta^{15}\text{N}$  continuou sendo a mesma (entre 2 a 6 ‰).



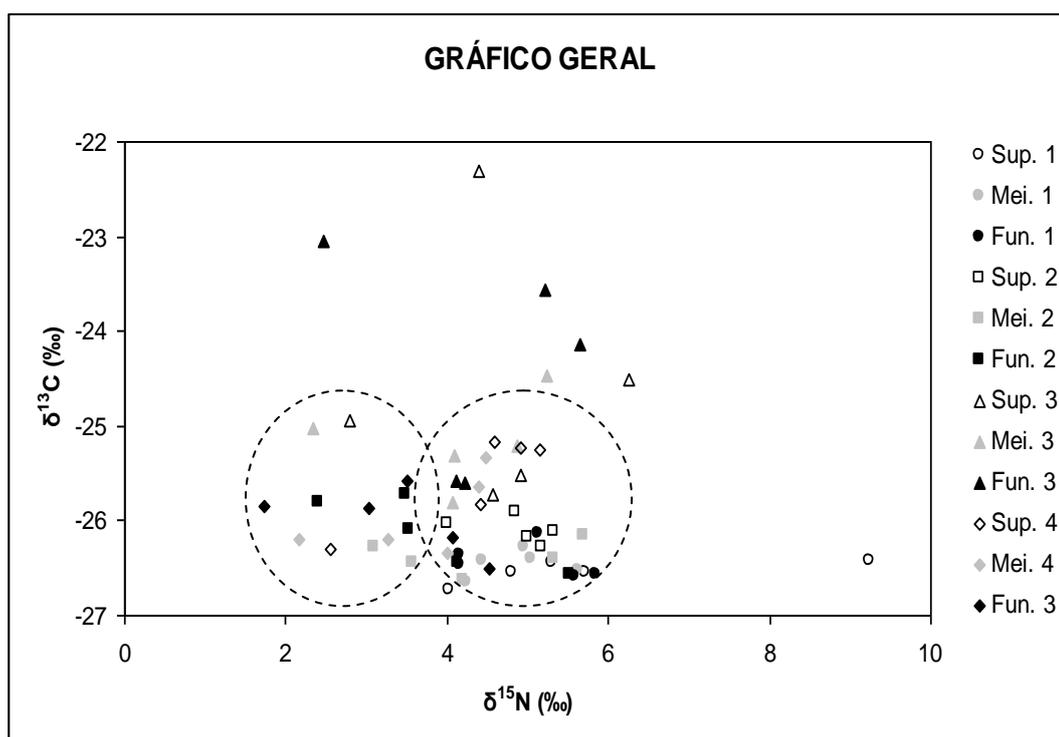
**Figura 3.34** - Correlações entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (Estações 1 e 2) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> significam áreas 1 e 2.



**Figura 3.35** - Correlação entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (Estações 3 e 4) no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> significam áreas 1 e 2.

A figura 3.36 mostra um diagrama geral de dispersão indicando todos os valores de diferentes  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  em todas as estações e períodos sazonais diferentes. Excluindo-se desse gráfico os sete valores distanciados (outliers), pode-se dizer que a correlação foi positiva, porque muito embora tenha havido mais conglomerados do que associações positivas e/ou negativas, os valores quase sempre muito próximos tanto de  $\delta^{13}\text{C}$  (-27 a -25 ‰) e  $\delta^{15}\text{N}$  (4,0 a 6,0 ‰) são faixas consideradas estreitas para o ambiente, portanto essa homogeneidade (valores

muito próximos e geradores dos conglomerados), vem ajudar a inferir que a matéria orgânica do ambiente tem origem em plantas do próprio manguezal ( $\delta^{13}\text{C}$  variando de -26 a -23 ‰ e em poucas amostras quando a  $\delta^{15}\text{N}$  se aproxima de 2 ‰); em fontes marinhas (quando a  $\delta^{13}\text{C}$  variou de -24 a -18 ‰ e a  $\delta^{15}\text{N}$  se aproximou de 4 ‰) e em plantas terrestres (quando a  $\delta^{13}\text{C}$  variou entre -30 e -23 ‰ e a  $\delta^{15}\text{N}$  apresentou variação de 1,74 a 5,0 ‰).



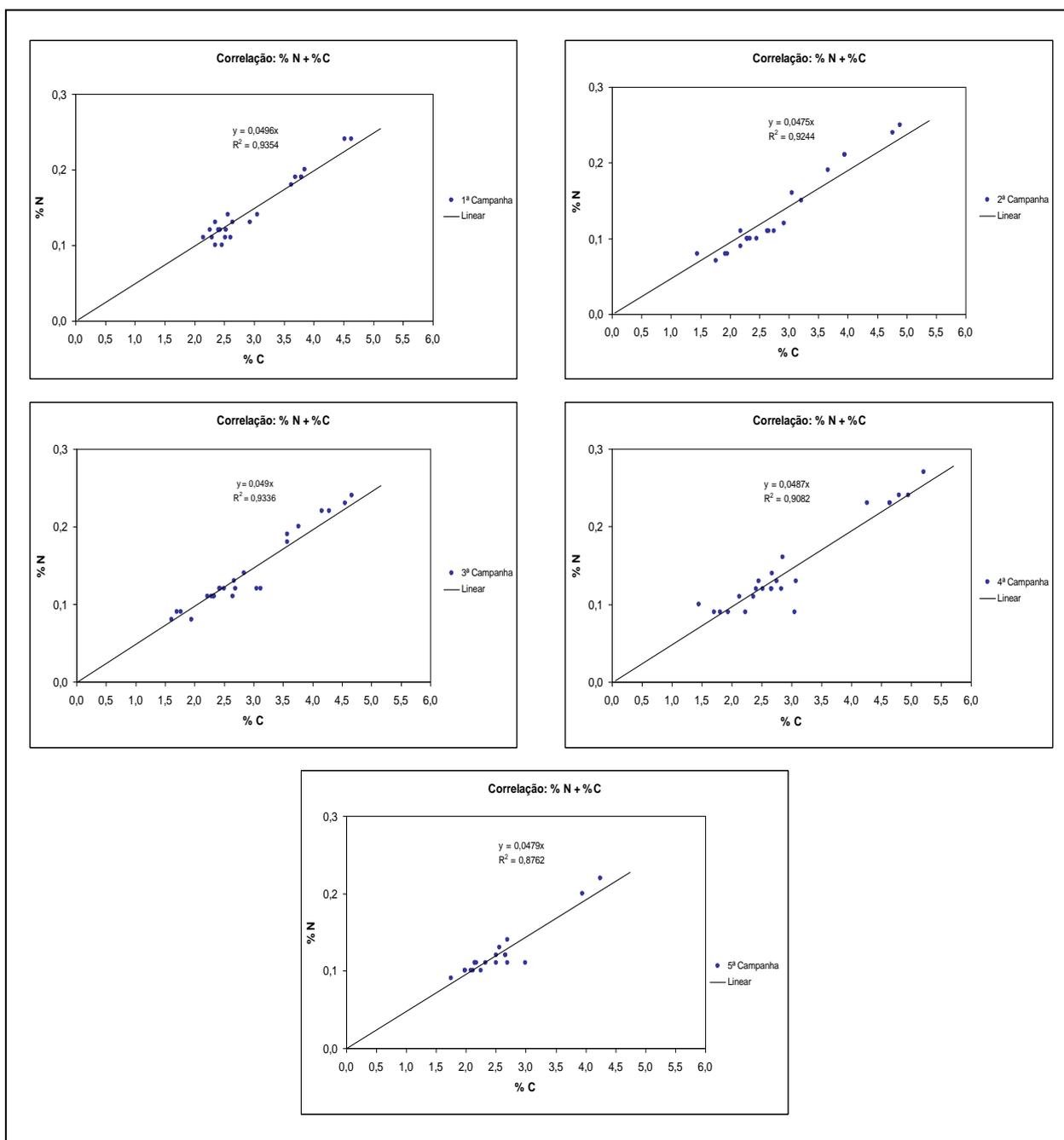
**Figura 3.36** - Diagrama geral mostrando todas as correlações entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  nas quatro estações no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA). Sup = superfície; Mei = meio e Fun = fundo. Os números 1, 2, 3 e 4 significam as estações.

#### 3.4.4 Correlações % Carbono e % Nitrogênio no sedimento

A contribuição relativa do nitrogênio orgânico e inorgânico pode ser estimada através da relação entre o carbono orgânico e o nitrogênio total segundo Fritzen, 2007. É perceptível nos gráficos representativos de correlações entre os parâmetros nitrogênio (%N) e carbono (%C) no sedimento (figura 3.37.) uma boa correlação entre estes parâmetros.

Os gráficos dessas correlações muito embora tenham sido preparados a partir de valores do ambiente, apresentaram coeficientes de correlação próximos em quatro das cinco campanhas ( $r = 0,9082$  a  $r = 0,9354$ ) isto é, o nitrogênio esteve

sempre acompanhando o carbono tanto em nível de sazonalidade quanto em níveis de locais de coleta. Quando ocorre de se encontrar correlações positivas nitrogênio e carbono, isto indica que a maior parte do N presente no sedimento pode ser de origem inorgânica. Esta informação segundo Meyers, 1997, pode condicionar a C/N, uma vez que baixas razões C/N estão geralmente ligadas à adsorção de nitrogênio inorgânico (normalmente a amônia no sedimento).



**Figura 3.37** – Correlações %C e %N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA).

### 3.4.5 Análise de componentes principais no tratamento dos dados de sedimento.

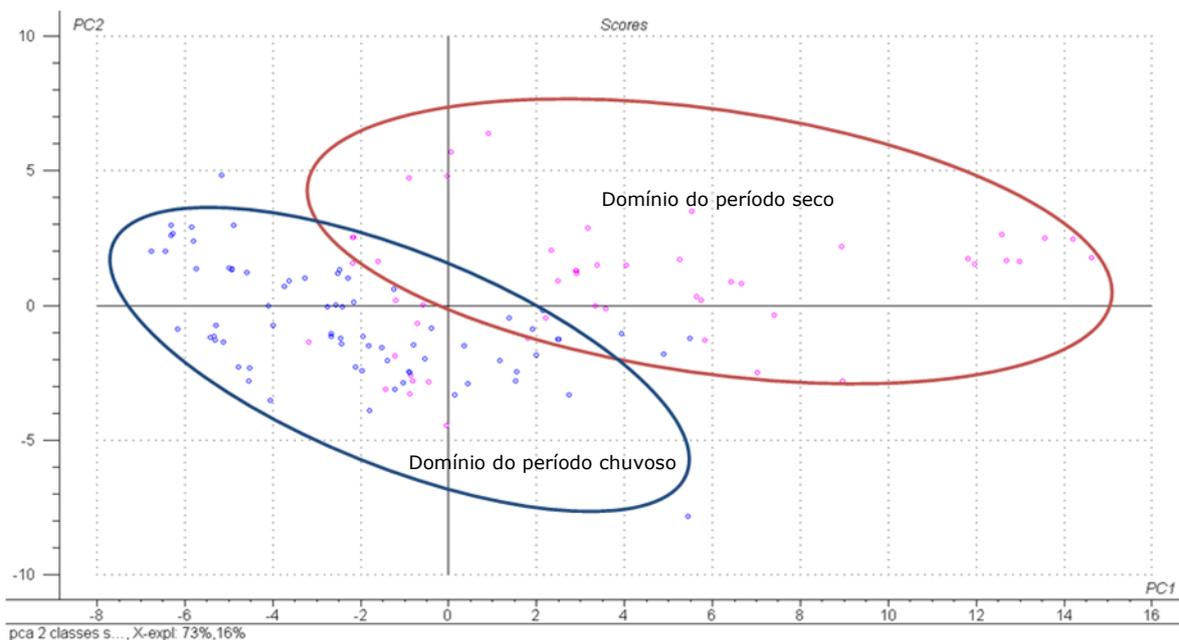
A análise de componentes principais (PCA – Principal component analysis) é uma ferramenta quimiométrica utilizada para descrever o conjunto de dados através do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si. Estas novas variáveis (componentes principais – PC's) são combinações lineares das variáveis originais organizadas em ordem decrescente de importância.

A utilização da PCA apresenta como principal vantagem a redução da dimensão do conjunto de dados originais, preservando a maior quantidade de informação possível (variância de dados). A matriz de dados originais é decomposta em matrizes conhecidas como “scores” (relacionadas às amostras no modelo) e “loadings” (relacionadas às variáveis) (CORREIA e FERREIRA, 2007).

As variáveis que entraram como dados para os gráficos de scores da análise de componentes principais foram: %C, %N, C/N, PO (fósforo orgânico), PI (fósforo inorgânico), PT (fósforo total) e pH.

Todos os dados foram pré-processados, centrados na média para que todas as variáveis contribuíssem da mesma forma (com o mesmo nível de importância na análise de componentes principais).

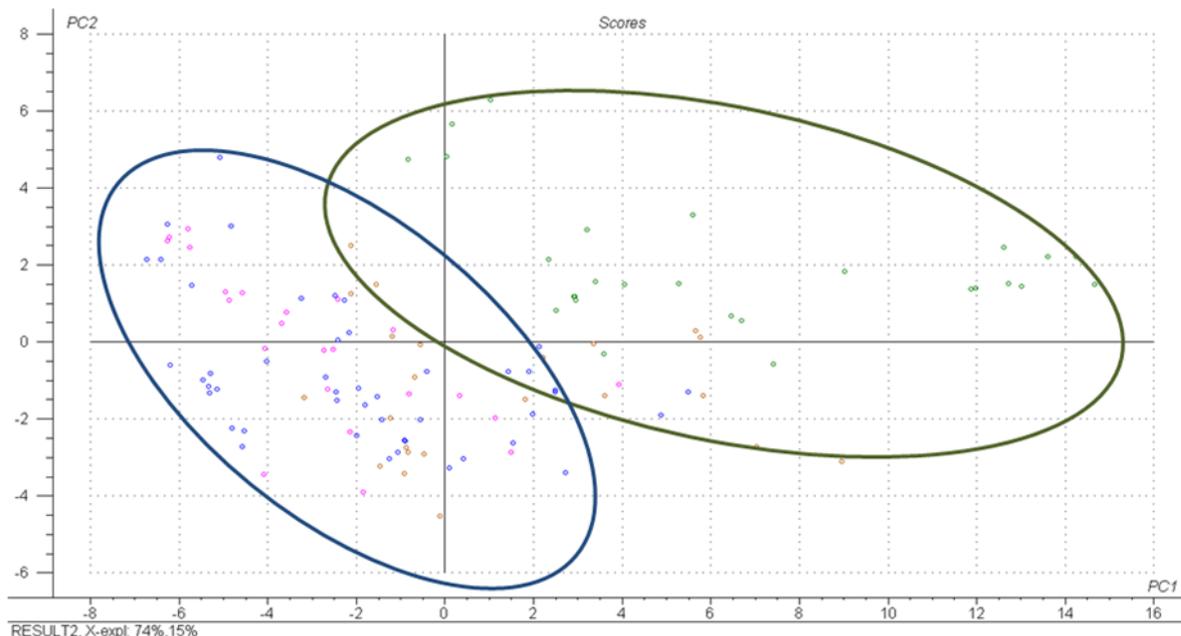
No primeiro tratamento foram separadas duas classes: início de período seco e período seco (pontos em vermelho) e início de período chuvoso e período chuvoso (pontos em azul), como mostra a figura 3.38.



**Figura 3.38** – Gráfico de scores com duas classes cujos dados foram resultados de % C, % N, C/N, PO, PI, PT e pH no sedimento.

A componente principal 1 (PC1) explica 73% dos dados e a componente principal 2 (PC2) 16%, totalizando 89%. Nota-se que a PC1 separa boa parte dos dados referentes às duas classes (período seco e período chuvoso). Algumas amostras coletadas no início do período seco apresentaram características semelhantes às amostras coletadas no período chuvoso (pontos vermelhos misturados aos azuis).

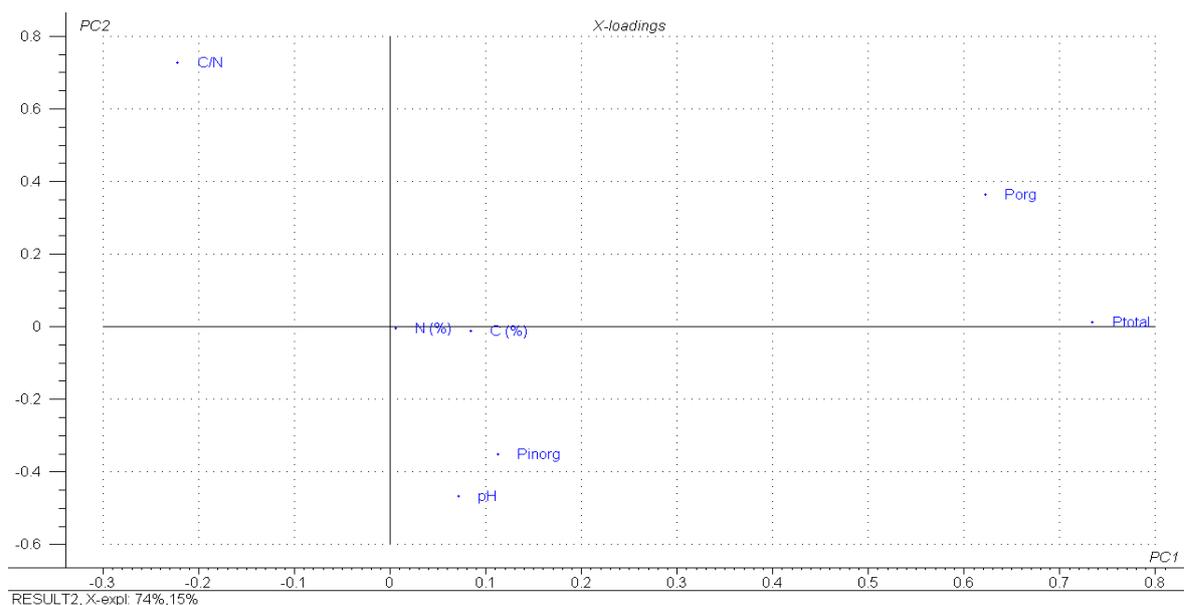
No segundo tratamento (ver gráfico da figura 3.39) foram estudadas quatro classes: início do período seco (pontos em laranja), período seco (pontos em verde), início do período chuvoso (pontos em azul) e período chuvoso (pontos em vermelho).



**Figura 3.39** - Gráfico de scores com quatro classes cujos dados foram resultados de %C, %N, C/N, PO, PI, PT e pH no sedimento.

No gráfico da figura acima, a componente principal 1 (PC1) engloba 74% dos dados originais e a componente principal 2 (PC2) engloba 15%, totalizando 89%. Nota-se que não houve uma separação nítida das quatro classes, novamente visualizando-se apenas duas classes referentes aos períodos seco e chuvoso.

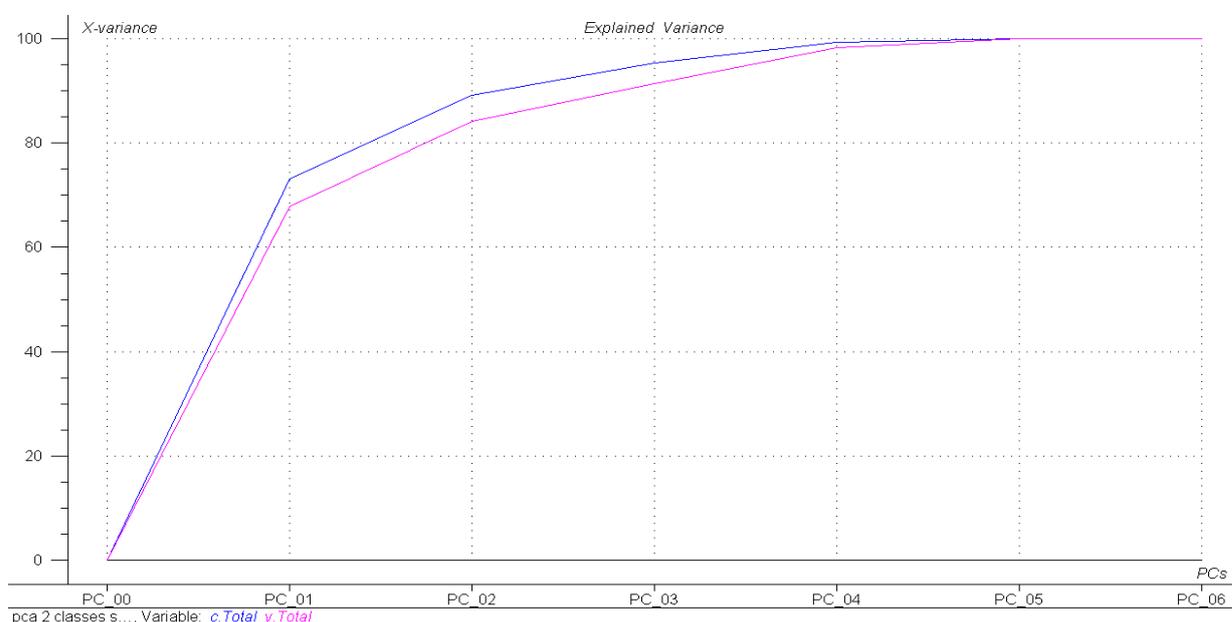
A figura 3.40 mostra um gráfico de loadings com todas as variáveis que entraram na análise de componentes principais.



**Figura 3.40** - Gráfico de loadings com todas as variáveis presentes no sedimento que entraram na análise de componentes principais.

De acordo com os gráficos de scores e loadings pode-se dizer que as amostras referentes ao período seco apresentaram teores mais elevados de fósforo orgânico e fósforo total. Verifica-se também que as percentagens %C e %N não variaram muito entre as amostras, portanto, quase não contribuindo significativamente na separação das classes (período seco e chuvoso) para a construção dos modelos apresentados.

Na figura 3.41 apresenta-se o gráfico de variância dos dados em função do número de componentes principais.



**Figura 3.41** - Gráfico da variância dos dados em função do número de componentes principais.

O gráfico de variância acima mostra em azul o que foi equivalente aos percentuais 74% e 16%, e em róseo, o equivalente aos percentuais 73% e 15% detalhados nos gráficos de scores.

# CAPÍTULO 4

## 4 CONCLUSÕES

Nutrientes inorgânicos dissolvidos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ), nas águas superficiais e intersticiais mostraram suas variações sazonais em boas condições de avaliação, submetidas a processos físico-químicos e às atividades biológicas de decomposição e consumo.

Nas águas superficiais, esses nutrientes mostraram-se reveladores de processos de produção e consumo dentro de uma dinâmica típica de sistema estuarino, com valores baixos de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) atribuídos ao consumo de algumas espécies de fitoplânctons e bactérias, e de já ter se oxidado a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou se reduzido a amônio ( $\text{NH}_4^+$ ).

A variação espaço-temporal (fosfato *versus* silicato) nas águas superficiais revelou comportamento distinto entre período chuvoso e seco, com concentrações baixas de fosfato (0,02 a 4,90  $\mu\text{M}$ ) e acumulação de silicato (9,13 a 223,34  $\mu\text{M}$ ), relacionadas com a lixiviação, fluxo e refluxo dos sedimentos.

Nas águas intersticiais a dinâmica oxi-redutora das espécies nitrogenadas revelou um ambiente mais redutor, devido às taxas de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), sempre superiores às de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

Também ocorreu em relação às concentrações de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), de o ambiente mostrar indícios de compactação e estabilidade química dos sedimentos quando esse nutriente cresceu em direção ao fundo da coluna sedimentar de 70 cm.

Concentrações mais elevadas de silício reativo solúvel (silicato) nos períodos chuvosos foram resultantes de componentes liberados pela lixiviação de minerais contidos no sedimento do manguezal.

As condições ambientais atuais do ecossistema manguezal no estuário do rio Paciência ainda favorecem a precipitação de formas férricas e cálcicas do fósforo por se confirmar valores de fósforo inorgânico predominando sobre os de fósforo orgânico no sedimento.

Muito embora o pH no sedimento tenha oscilado entre acentuadamente ácido (3,01 a 5,50) a alcalino (6,09 a 8,46), a média dos valores incluiu o sedimento do manguezal estudado como ácido. Essa acidez é explicada pela deterioração da matéria orgânica da liteira que libera ácidos orgânicos e também pela região ser de

solo onde predominam as espécies *Rhizophora mangle*, responsáveis por contribuírem para a acidez do sedimento pela queda de sua folhagem.

Correlações fósforo orgânico e inorgânico *versus* carbono orgânico permitiram concluir que os materiais fosfatados já iniciam um processo de compactação em direção aos fundos dos perfis do sedimento confirmando um dos estágios do ciclo do fósforo (fração de fósforo tendendo a se incorporar às regiões mais profundas da coluna sedimentar), ainda que numa profundidade de apenas 70 cm.

Os traçadores naturais (C/N, C/P,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) levaram a identificar que as principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos não foram tão coincidentes entre um traçador e outro.

A razão C/N revelou que a matéria orgânica no sedimento do manguezal é predominantemente de origem continental e a razão C/P indicou matéria orgânica de origem terrestre e do manguezal através da queda da liteira, especificamente de tecidos foliares de plantas superiores.

As razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  indicaram fontes de matéria orgânica no sedimento como oriundas em escala maior do próprio manguezal e em escala menor de fontes marinhas e de plantas terrestres, entretanto para melhorar esse tipo de conclusão, as correlações C/N x  $\delta^{13}\text{C}$  informaram que a origem da matéria orgânica no sedimento do manguezal estudado é predominantemente terrestre.

A utilização da análise de componentes principais (ferramenta quimiométrica) facilitou a separação de dados de parâmetros realizados nos períodos secos daqueles realizados nos períodos chuvosos no sedimento, contribuindo para validar a escolha do critério da sazonalidade.

As concentrações de amônio, nitrito e nitrato nas águas do estuário estudado que ultrapassaram limites estabelecidos pelo Conselho nacional do Meio Ambiente - CONAMA foram pontuais em apenas uma amostra para cada um desses parâmetros em meio a toda a amostragem realizada na pesquisa. A partir dessa constatação, conclui-se que as águas do médio estuário do rio Paciência ainda se encontram em boas condições de qualidade para uso de recreação de contato primário, cultivo de moluscos destinados à alimentação, irrigação e outros fins.

# CAPÍTULO 5

## 5 REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, E. H. *Aplicação do sensoriamento remoto e da geoestatística no estudo de variáveis físico-químicas biológicas do estuário do rio Anil*. São Luis, Universidade Federal do Maranhão – UFMA, 2004. Monografia, 53p
- ALONGI, D. M.; BOTO, K. G.; TIRENDI, F. Effect of exported mangrove litter on bacterial productivity and dissolved organic fluxes in adjacent tropical nearshore sediments. *Marine Ecology Progress Series*, **56**: 136 – 144, 1989
- ALONGI, D. M. The dynamics of benthic nutrient pools and fluxes in tropical mangrove forest. *Journal Marine Research*. **54**: 123 -148, 1996
- AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. *Manuel des analyses chimiques en milieu Marine*. Paris: 1. ed. Paris: Brest, Center National pour l'exploitation des Océans. 1983.
- ANDREWS, J. E. G.; GREENSWAY, A M.; DENNIS, P. F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston harbor, Jamaica. *Estuary, Coastal and Shelf Science*. **46**: 743-756. 1998
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAUMGARTEM, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. & VEECK, L. Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica, *Atlântica*, **23**: 101–116. 2003
- BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia – Iguape. Livro de resumos expandidos do IV Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém – PA, **6**: 502-504, 2003
- BARCELLOS, R. L. Distribuição da material orgânica sedimentar atual do sistema estuarino – lagunar de Cananéia-Iguape. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, USP, 2005. Tese de doutorado, 185p
- BARRIE, A.; PROSSER, S. J. *Automated analysis of light-element stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry*. In: BOUTTON, T.W. AND YAMASAKI, S., Eds. Mass Spectrometry of soils, pp. 01-46, 1996.
- BASTOS, R. B. *Estrutura da comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais no estuário do Rio Uma*. Pernambuco Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, UFPE. 2006. Dissertação de Mestrado, 80p
- BELT, S. T.; MASSÉ, G.; LINDSAY, L. V.; STEVEN, J. R.; POULIN, M.; SICRE, M. A.; SAMPEI, M.; FORTIER, L. Distinctive <sup>13</sup>C isotopic signature distinguishes a novel sea ice biomarker in Arctic sediments and sediments traps. *Marine Chemistry*, **112**: 158-167, 2008

- BERNER, R. A.; RAO, JI LONG. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: implications for the Global Fluxes of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58: 2333-2339, 1994**
- BERREDO, J. F.; COSTA, M. L.; PROGENE, M. P. S. 2003. Aluminossilicatos neoformados em manguezais de clima tropical úmido na costa noroeste do Estado do Pará. Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém – PA, **6: 445-448, 2003**
- BEZERRA, J. F. R.; FERREIRA, M. J.; GONÇALVES, M. F. P. Degradação Ambiental na bacia do rio Paciência – Ilha do Maranhão. Livro de resumos do X Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, São Luis – MA, 2005. V. 1, p.18-19.
- BORGES, A. de C. *Dinâmica do fósforo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação*. Niterói, Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFF, 2006. Dissertação de Mestrado, 152p
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; LEE, S. Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: recent insights from stable isotope studies, *Journal of Sea Research*, **59: 44-58, 2008**
- BOUILLON, S.; RAMAN, A. V.; DAUBY, P.; DEHAIRSI, F. Carbon and nitrogen stable isotope ratios of subtidal benthic invertebrates in an estuarine mangrove ecosystem, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **54: 901-913, 2003**
- BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA: Leis, decretos, etc. Resolução CONAMA Nº 357, de 17/03/2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 17/03/2005. Seção 1, p 11356 a 11361.
- BURONE, L. M. P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; RODRIGUES, M. 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay in southeastern – Brasil. Rio de Janeiro. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2003 V. 75, p. 76-78.
- CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. W. 1963. *The Sea Ideas and observations on progress in the Study of the Seas*. New York: Wiley. 2. ed. 1963. V.2, p. 306-324
- CHESTER, R. *Marine Geochemistry*. 1 ed. London: Unwin Hyman, 1990.
- CHESTER, R.; RILEY, J. P. *Chemical Oceanography*. 1. ed. London: A. Press, 1998.
- CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L.; CANDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R. R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **43: 781 – 800. 1996**
- CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. C. M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*, **30: 481 – 487, 2007**

COSTA, K. M. P. *Hidrologia e Biomassa Primária da Região Nordeste do Brasil entre as latitudes de 8° 00'00" e 2° 44'30" S e as longitudes de 35°56'30" e 35° 48'00"* Programa de Pós-Graduação em Geologia, UFPE/CTG, 1991. Dissertação de mestrado, 217p

DAMAZIO, E.; SANTOS, M. C. F. V. Mapeamento do médio litoral com mangue da ilha de São Luis – MA. In: Encontro Brasileiro de Gerenciamento Costeiro, 3, Fortaleza, 1995. Anais ... Fortaleza: UFC, 1995. p.111-112.

DARKE, A. K.; WALBRIDGE, M. Al and Fe biogeochemistry in a floodplain forest: Implications for P retention. *Biogeochemistry*, **51: 1 – 32, 2000**

DAY-JR, J. W.; HALL, C. A. S.; KEMP, W. M.; YANEZ-ARANCIBIA, A. *Estuarine ecology*. New York: J. Wiley, 1989. 556 p.

DEGENS, E.T.; KEMP, S.; RICKEY, J.E. *Biogeochemistry of Major World Rivers*. Canada: Wiley & Sons, 1988, (SCOPE, 42). 356p

DE JONGE, V. N.; ELLIOT, M.; ORIVE, E. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. *Hidrobiology*, **23:475/476: 2002**.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Avaliação da Hidrogeoquímica e tempo de residência no estuário do Rio Jaguaribe. Anais da 57ª Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2005a, Fortaleza – CE.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Modelo de funcionamento hidrológico para o estuário do Rio Jaguaribe. Anais do X Congresso Brasileiro de Limnologia, 2005b, Ilhéus - BA.

DITTMAR, T.; LARA, R. J. KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical brasilian coastal waters. *Marine. Chemistry*. **73: 253 – 271, 2001**

EDMOND, J. M. Biological uptake and accumulation of silica on the Amazon continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **47: 1713-1723, 1983**

EDMOND, J. M. Chemical dynamics of the Changyang Estuary. *Continental Shelf Research*. **4: 17-36, 1985**

EMBRAPA, 1999 – Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa solos, Embrapa informática, Agropecuária; organizador Fábio César da Silva (org.). Brasília. 370 p.

ESCHRIQUE, S. A.; ABREU, M. W. M.; ALVES, M. A. M. S.; SANTOS, M. L. S. Estudos preliminares sobre os fatores que controlam a concentração dos nutrientes (silicato e fosfato), no estuário da praia do Bispo – Mosqueiro/PA. Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém-PA, **6: 492-494, 2003**

ESCHRIQUE, S. A.; MARINS, R.V. Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe – CE/Brasil. Anais do III Simpósio Brasileiro de Oceanografia, São Paulo – SP, 2006. v 8, p 107-110.

ESTEVES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1988, 602p

ETCHEBER, H.; RELEXANS, J. C.; BELIARD, M.; WEBER, O.; BUSCAIL, R.; HEUSSNER, S. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin, *Deep-Sea Rese II*: **46:2249-2288, 1999**

FAIRBRIDGE, R. W. 1989. Estuary. In: Fairbridge, R.W. (Ed). The encyclopedia of geomorphology. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Vol. III. Dowden, Hutchinson & Ross Inc. Stroudsburg, p. 325-330.

FEITOSA, A. C.; SILVA, S. C.; BRITO, L. C.; GONÇALVES, M. F. P. Dinâmica da paisagem da área nordeste da ilha do Maranhão. Livro de resumos do X Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada. Rio de Janeiro – RJ, UERJ, 2003, v. 1.

FERREIRA, H. O.; SANTOS, J. H. S. **Subprojeto metais traços**. Relatório final – Levantamento bioecológico na área de influência da Indústria de Alumínio do Consórcio Alumar na Ilha de São Luis, 1988. Relatório final.

FERREIRA, M. M.; SATYRO, S. F.; ARARIPE, D. R.; PATCHINELAM, S. P. Teores de fósforo numa franja de manguezal: Itacuruçá/Coroa grande, Baía de Sepetiba. Livro de resumos expandidos do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Niterói - RJ. **141: 1-4, 2007**

FENZL, N. *Introdução à Hidrogeoquímica*, Belém: Gráfica e Editora Universitária da Universidade Federal do Pará, 1988, 189p

FIGUEIREDO, J. A.; MUNIZ, K.; MACEDO, S. J.; MONTES, M. J. F.; FEITOSA, F. A. N. Hidrologia e biomassa fitoplânctônica nas barras Orange e Catuama (Canal de Santa Cruz) em Itamaracá – PE: variação nictemeral. *Arquivos de Ciências do Mar*, **39: 5 – 17, 2006**

FISHER, T. R.; CARLSON, P. R.; BARBER, R. T. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **14: 101-116, 1982**

FLORENTINE, C.; FRICKE, H. Stable isotope analyses of sedimentary organic matter from bioluminescent bays in Vieques, Puerto Rico, suggest a link between mangrove decay and bioluminescence, *20 The Keck Symposium*, **20:143-147, 2007**

FRITZEN, L. B. *Composição, origem e grau de enriquecimento do material orgânico sedimentar no setor norte do sistema estuarino lagunar do rio Itapocu*, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2007. Dissertação de mestrado, 114p

GIBBS, R. J. Water Chemistry of the Amazon River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **36: 1061-1066, 1972**

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. Lignin dimmers structures, distribution and potential geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **56: 4025-4043, 1992**

GRASSHOFF, K.; ERHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of seawater analysis*. 2. ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1993.

HADDAD, R. I.; MARTENS, C. S. Biogeochemical cycling in a organic-rich coastal marine basin: sources and accumulation rates of vascular plant-derived organic material. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51: 2991 – 3000, 1987**

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay, *Limnology and Oceanography*, **33: 1116-1136, 1988**

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapas representando aspectos físicos e políticos, com recorte para as unidades da Federação e Regiões. WWW. IBGE. Gov. br/geociências/default\_prod. shtm, 2008

ISHIWATARI, R. UZAKI, M. Diagenetic changes of lignin compounds in a mores than 0,6 million-year-old lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51: 321-328, 1987**

JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins, *Naturwissenschaften*, **89: 23-30, 2002**

KANTIN, R. Observações hidrográficas no estuário da Lagoa dos Patos: distribuição e flutuações dos sais nutrientes. *Atlântica*, **5: 76 – 92, 1982**

KAUL, L. N.; FROELICH, P. N. Modelling estuarine nutrient geochemistry in a simple system, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **48: 1417 -1433, 1984**

LACERDA, L. D.; ITTEKOT, V.; PATCHINEELAM, S. R. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between rhizophora and avicennia soils in south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **40: 713-720, 1995**

LEBO, M. E. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Marine Chemistry*, **34: 225 – 246, 1991**

LIBES, S. M. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. New York: John Wiley & Sons, **5: 734, 1992**

LIU, K. K.; KAO, S.J. WEN, L.S.; CHEN, K. L. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter and biogeochemical processes in the Danshuei Estuary in northern Taiwan. *Science of the Total Environment*, **382: 103-120, 2007**

LOUCHOUARN, P.; LUCOTTE, M.; DUCHEMIN, E.; VERNAL, A. D. Early diagenesis process in recent sediments of the gulf of St-Lawrence: phosphorus, carbon and iron burial rates. *Marine Geology*, **139: 181-200, 1997**

LUCOTTE, M.; D'ANGLEJAN, B. Seasonal changes in the phosphorus-iron geochemistry of the San Lawrence Estuary, *Journal Coastal Research*. **4**: 339-349, 1998

MARANHÃO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Macrozoneamento do golfo maranhense**: diagnóstico ambiental da microrregião da aglomeração urbana de São Luis e dos municípios de Alcântara, Bacabeira e Rosário. São Luis, 1988. 55p.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira, *Química Nova*, **30**: 1208-1212, 2007

MAURIEL, M. C. O.; KNOPPERS, B. A.; SANTOS, M. M.; MEDERIOS, P. R. P.; SOUZA, W. F. L. Distribuição de nutrientes e matéria orgânica (C, N e  $\delta^{13}\text{C}$ ) no Canal do Funil, estuário do rio São Francisco (SE/AL). Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém - PA, **6**: 535-538, 2003

MAZUREC, A. P.; CAMARGO, P. B.; REZENDE, C. E. Composição isotópica do nitrogênio orgânico em uma região da Mata Atlântica no norte fluminense submetida a diferentes usos da terra. Livro de resumos expandidos do X Congresso Brasileiro de Geoquímica, porto de Galinhas – Pernambuco, **21-259**, 2005

MELO, O. T. *Comportamento biogeoquímico de nutrientes no estuário do Rio Bacanga - Ilha de São Luis*. Belém, Programa de Pós-Graduação em geoquímica e Petrologia, UFPA, 1998. Dissertação de mestrado, 118p

MELO, O. T. Dinâmica de nutrientes e da matéria orgânica no manguezal do igarapé Nunca Mais – Ilha de São Luis - MA, Tese de Doutorado. Belém (PA), 2002.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources diagenesis in lake sediments, *Organic Geochemistry*. **20**: 867-900, 1993

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*. **27**: 213-250, 1997

MEYERES, P. A. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chemical Geology*, **144**: 289 – 302, 1994

MOORE, D. S. Mc CABE, G. P. *Introdução à prática da estatística*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

MOREIRA. F. M. S.; SIQUEIRA. J. O. *Microbiologia e bioquímica do solo*, 1. ed. Lavras: Editora UFLA, 2002

NUGEO/LABGEO – Núcleo Geoambiental da Universidade Estadual do Maranhão. Identificação do ecossistema mangue na Ilha do Maranhão através de imagens satélite LANDSAT 5-TM, 2008

OLIVEIRA JR, P. F. F.; PATCHINEELAM, S. R. Comportamento do fósforo sedimentar em um canal de maré no manguezal de Itacuruçá - Baía de Sepetiba. Livro de resumos expandidos do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém – PA, **242: 1-5, 2007**

OLIVEIRA, L. C. C.; FREIRE, G. S. S.; BEZERRA, R. G.; RODRIGUES, F. A. A.; PINHEIRO, R. D. Determinação da matéria orgânica e carbono orgânico dos sedimentos de manguezais da região estuarina da Baía de Todos os Santos. Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém - PA, **6: 523-525, 2003,**

OLIVEIRA, S. R.; SILVA, C. A. R.; REZENDE, C. E. Especificação e concentração de fósforo em duas áreas do estuário Curimataú - Rio Grande do Norte. Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica – Belém – PA, **6: 528-530, 2003**

PALING, E.; MCCOMB, A. J. Cyanobacterial mats: A possible nitrogen source for arid-coast mangroves. *International Journal Ecology Environmental Science*, 40: 47-54, 1994

PEDROSO, F.; BONETTO, C. Nitrogen and phosphorus transport in the Bermejo River in South America, *International Review of Hydrobiology*, **20: 91 – 99, 1987**

PRAHL, F. G.; ERTEL, J. R.; GOÑI, M. A.; SPAROW, M. A.; EVERSMEYER, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58: 3035-3048, 1994**

PRITCHARD, D.V. *What is an estuary? Physical viewpoint*. In: LAIFF, G.H. 2. ed. New York: Estuaries., 1967

RAMIREZ, A. J.; ROSE, A. W. Analytical geochemistry of a organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils. *Plant and Soil*, **292: 421-454, 1992**

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F. C.; LLEWELLYN, C. A.; PRESTON, M. R.; REEVES, A. D. The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **27: 29-54, 1986**

RIVERA, M. V. H; TUWILLEY, R. R; BOUSTANY, R. G; DAY, J. W. V.; HERRERA, F.; DEL CARMEN, R. M. Direct denitrification in mangrove sediments in Terminus Lagoon, Mexico. *Marine Ecology Progress Series*, **126: 97-109, 1996**

ROCHA, J. C.; ROSA. A. H.; CARDOSO. A. A. *Introdução à química ambiental*. 1. ed. São Paulo: Bookman, 2004.

RODRIGUES, L. C. V. *Distribuição de fósforo em um ecossistema de manguezal da Baía de Sepetiba – Rio de Janeiro* Niterói, Programa de Pós-Graduação em Geociências. UFF, 2000. Dissertação de Mestrado, 130p

- RUTTENBERG, K. C.; BEMER, R. A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from nonupwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 991-1007, 1993
- RUTTENBERG, K. C.; GÖNI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  in Arctic, temperate and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, **139 (1/4)**: 123-145, 1997
- RUTTENBERG, K. C. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chemical Geology*, **107**: 405-409, 1993
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. 2. ed. Berlin: Springer - Verlag, 1984.
- SANTOS, E. S. Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco. Niterói, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, UFF, 2007. Tese de doutorado, 180p
- SANTOS, F.T.L. *Fitoplâncton de estuário do rio Jaguaribe – Itamaracá - Pernambuco: ecologia, densidade biomassa e produção*. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, UFPE, 1997. Dissertação de mestrado, 175p.
- SANTOS, L.C. Estudo da bacia do rio Paciência – MA, por meio de análise cartográfica. Programa de Pós-Graduação em Geografia, FCT – UNESP, 2001. Dissertação de mestrado, 122p
- SCHWENDENMANN, L. *Tidal and seasonal variations of soil and water properties in a Brazilian mangrove ecosystem*. University of Karlsruhe, 1998. Dissertação de mestrado, 172p
- SILVA, C. A. R.; SAMPAIO, L. S. Speciation of phosphorus in a tidal floodplain forest in the Amazon estuary, *Mangrove Salt Marsh*. **2**: 51 – 57, 1998
- SOUNDY, B. The phosphorus cycle in coastal marine sediments, *Limnology and Oceanography*, **37**: 1129-1145, 1992
- SOUZA, A. F.; AMARAL, I. G.; ALVES, R. F. T.; BAIA, P. P. S.; SENNA, C.; FERNANDES, M. E. B. Propriedades físicas e químicas dos solos de manguezais em São Caetano de Odivelas – Pará. Livro de resumos expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém – PA, **6**: 561-563, 2003
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. A. 1972. *A practical handbook of sea water analysis*. 2 ed. Fisher, Rese. Board of Canada Bull., 167: 1-131.
- SUGUIO, K. *Rochas sedimentares: propriedades, gênese e importância econômica*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982.
- TAN, F. C.; CAI, D. L.; EDMOND, J. M. Carbon Isotope geochemistry of the Changyang Estuary, *Estuarine Coastal and Shelf Science*: **32**: 395 – 403, 1991

TEIXEIRA, C. Produção primária e clorofila-a do fitoplâncton e parâmetros físicos e químicos do Estreito dos Coqueiros – MA, Brasil. *Revista Brasileira de Biologia*. **48**: 29-39, 1988

THORNTON, S. F.; Mc MANUS, J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratio as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary- Scotland. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. **38**: 219-233, 1994

TURENNE, J. F. *L'Écosystème mangrove – Continuité et discontinuité*. 3. ed. Caïena: Reunion Ecolab. 1997

VAN BENNEKON. B. Nutrient distribution in the Zaire Estuary and river plume. *Journal Sea Research*. **12**: 296-323, 1978

WILLIAMS, J. D. H.; JAQUET, J. M.; THOMAS, R. L. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Eire. *Journal of Fishers Research Board Canadian*, v. 33, p. 413 – 429, 1976.

## APÊNDICES

**APÊNDICE 1****GLOSSÁRIO**

**Águas intersticiais** – águas encontradas nos interstícios (poros) de um sedimento, solo ou rocha. Interstícios: termo referente ao espaço vazio (porosidade) entre as partículas, como por exemplo, os espaços deixados entre os grãos de areia de um arenito não ocupados pela matriz, que pode armazenar água ou qualquer outro fluido.

**Ambientes eutróficos** – ambientes onde predominam o excesso de um ou mais compostos orgânicos ou inorgânicos ao meio ambiente aquático, levando a uma elevação anormal de suas concentrações; isto é, tornou-se altamente produtivo devido ao aporte maciço de nutrientes.

**Apicuns** – espaços existentes entre as árvores do manguezal, tipo várzeas, sempre próximos à faixa continental, cuja superfície do solo se encontra recoberta por gramíneas e às vezes com presença de arbustos e outras vegetações rasteiras como a conhecida berduêga.

**Bactérias proteolíticas** – microrganismos produtores de hidrolases envolvidas nas transformações dos compostos de carbono e do nitrogênio do solo.

**Bioturbação** – mistura de partículas orgânicas e inorgânicas nas camadas superficiais dos sedimentos gerando uma turvação no meio aquoso.

**Comportamento sazonal** – comportamento em que uma dada espécie química ou biológica revela em um meio em diferentes períodos do ano (dinâmica dos teores dessas espécies em variadas situações). A sazonalidade pode ser referente às estações do ano, aos períodos chuvosos e de estiagem ou atender a outras periodicidades como mensalmente, bimestralmente etc.

**Comunidade fitoplanctônica** – comunidade aquática onde são encontrados os fitoplânctons (vegetais planctônicos geralmente unicelulares).

**Espécies estenoalinas** – certos organismos marinhos que toleram somente pequenas variações de salinidade.

**Espécies planctônicas** – espécies de plânctons (organismos animais ou vegetais em geral microscópicos), sem capacidade ou com capacidade muito limitada de movimentação, que vive flutuando em meio aquoso.

**Espículas** – objetos aciculares (forma de agulhas) ou ramificados, comumente de natureza silicosa ou calcária, contidos no tecido de certos animais invertebrados, tais como, esponjas, radiolários, etc, frequentemente encontrados em sedimentos marinhos ou de água doce.

**Eutrofização** – adição em excesso de um ou mais compostos orgânicos ou inorgânicos ao meio ambiente aquático, levando a uma elevação anormal nas suas concentrações.

**Fator limitante** – qualquer fator ambiental que exista abaixo do ótimo, e que impede o organismo de alcançar plenamente o seu potencial biótico.

**Frústulas** – o mesmo que carapaça: cobertura quitinosa, óssea carbonática ou silicosa, que protege a porção dorsal de um animal ou vegetal que muitas vezes é encontrada como fóssil.

**Gênese (Diagênese)** – gênese (formação, origem de uma rocha); diagênese: série de transformações físicas, físico-químicas e químicas que ocorre logo após a deposição de sedimentos, em geral subaquaticamente, que conduz à litificação (transformação em rocha sedimentar) de sedimentos recém-depositados.

**Lixiviação** – processo no qual parte dos materiais de um solo é eliminada por dissolução (solução).

**Marés de sizígia** – marés altas produzidas nas luas novas e cheias, quando as forças gravitacionais do sol estão na mesma direção das forças gravitacionais da lua. São também conhecidas como marés de águas vivas.

**Materiais orgânicos alóctones** – materiais orgânicos de origem externa ao local onde se encontram depositados (materiais originados fora do local de acumulação).

**Materiais orgânicos autóctones** – materiais orgânicos provenientes do mesmo lugar em que se acham depositados, ou seja, formados no mesmo sítio de crescimento dos vegetais que lhes deram origem, sem que tenha ocorrido qualquer transporte.

**Minerais autigênicos** – relativo a minerais formados *in situ* ou resultante de crescimento secundário. O mesmo que alotígeno ou autogênico.

**Processos denudacionais** – processos que sofreram denudações. A denudação promove a remoção da cobertura regolítica, expondo superfícies rochosas a novos processos de intemperismo. São agentes de denudação: a água corrente, os ventos, o gelo. Regolitos: parte superficial das rochas da crosta afetada por processos de intemperismo. Denudação marinha: ação destrutiva do mar sobre as águas continentais.

**Produtividade primária** – em ecologia pode ser definida como o rendimento da conversão da energia radiante em substâncias orgânicas. Em oceanografia significa a quantidade de material orgânico sintetizado por organismos a partir de substâncias inorgânicas, por unidade de tempo, em uma unidade de área ou volume.

**Ressurgência** – fenômeno oceanográfico de remoção das águas superficiais mais leves e mais aquecidas, de regiões litorâneas (por ação dos ventos paralelos à costa) e sua substituição por águas mais pesadas e mais frias.

**Variações abióticas** – variações que ocorre em um meio sob a ação de temperatura, luz, salinidade, pH e outras variáveis.

**Zona eufótica** – É a parte de um corpo d'água que se encontra exposta à luz solar suficiente para que ocorra a fotossíntese. É uma região de grande luminosidade que vai até aproximadamente 80 metros e também conhecida como a região onde a luz é suficiente para suportar o crescimento e a reprodução dos produtores primários.

**APÊNDICE 2.**

Fotografias das estações de coleta no manguezal do estuário do rio Paciência.



Estação 1 (testemunho 1).



Estação 2 (testemunho 2).



Estação 3 (testemunho 3).



Estação 4 (testemunho 4).

**APÊNDICE 3.**

Coletores de PVC de 80 cm para extração do sedimento (perfis de sedimento).



Etapas de desagregação e peneiramento do sedimento



Amostras em fase de desagregação



Amostras prontas para peneiramento

**APÊNDICE 4.**

Etapas de preparação da água intersticial a partir do sedimento e de dessalinização das amostras



Preparo de água intersticial a partir do sedimento



Etapa de dessalinização das amostras para análise de carbono orgânico

Etapas de preparação e recolhimento dos extratos de fósforo



Etapa de preparação do extrato do fósforo orgânico a partir do resíduo do fósforo inorgânico



Recolhimento dos extratos do fósforo orgânico e inorgânico

**APÊNDICE 5.**

Fotografias das amostras de água intersticial para análise de nutrientes dissolvidos.



Análise de fósforo reativo solúvel ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )



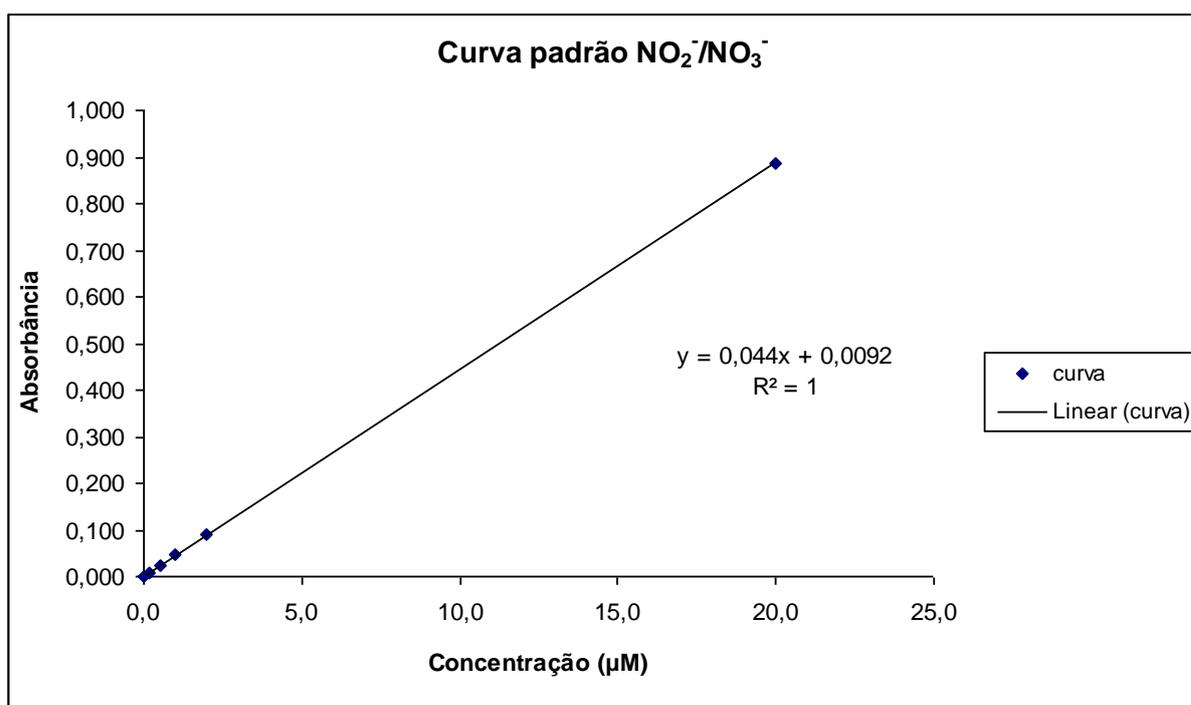
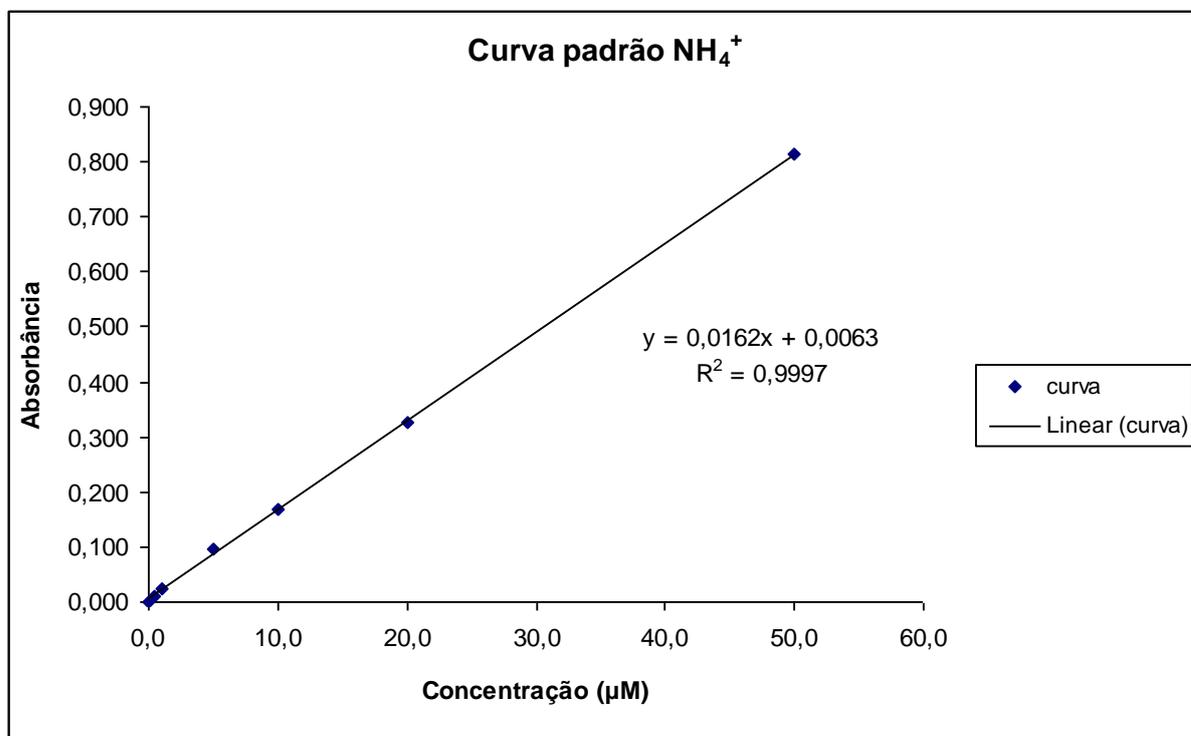
Análise de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) utilizando a coluna de Cádmi

Fotografias das amostras de sedimento prontas para leitura de fósforo orgânico e inorgânico.



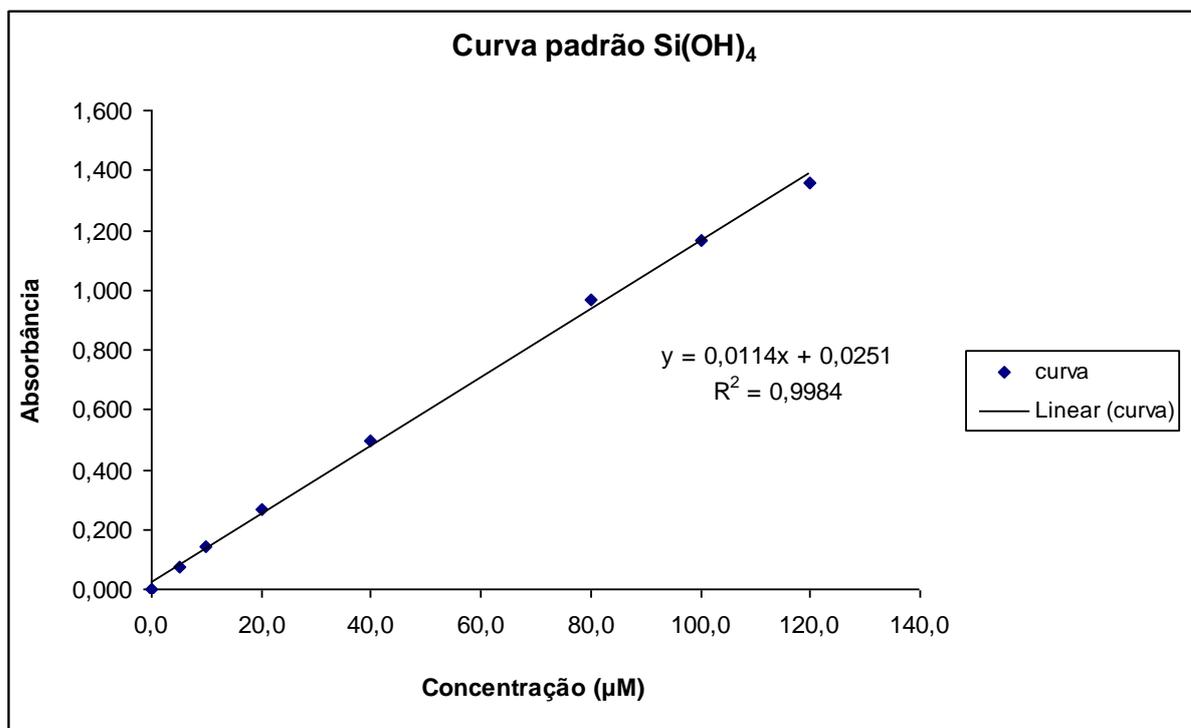
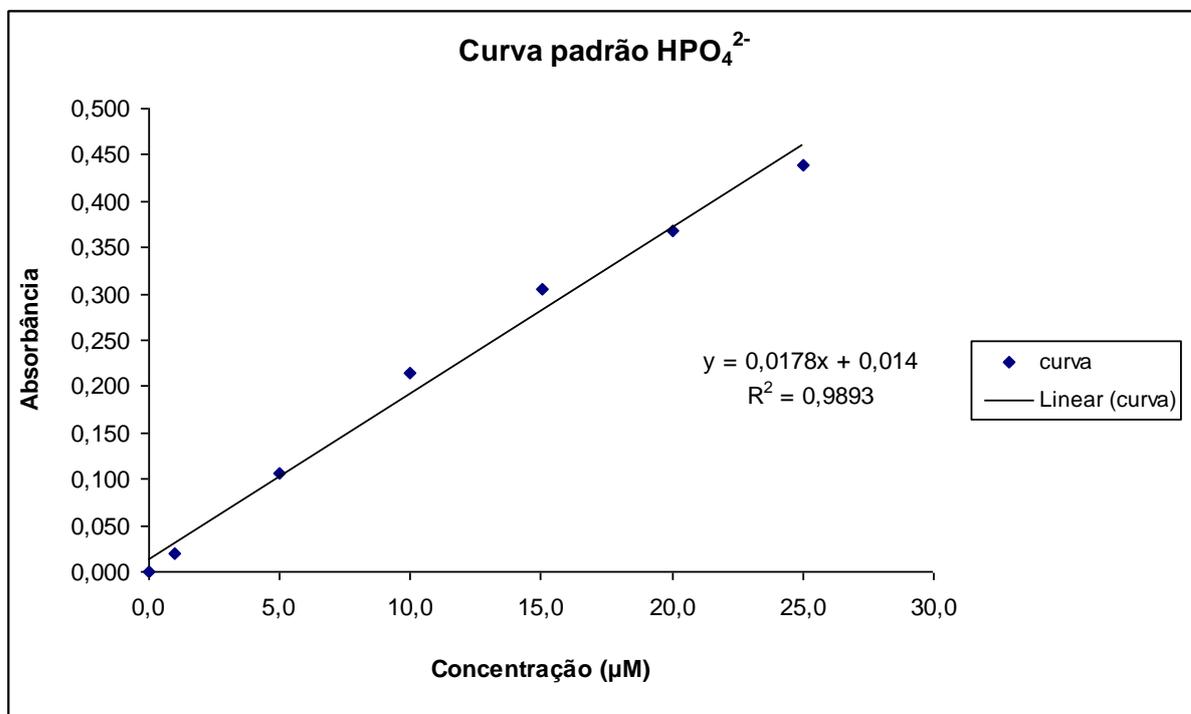
**APÊNDICE 6.**

Curvas de calibração das análises de nutrientes inorgânicos dissolvidos:



**APÊNDICE 7.**

Curvas de calibração das análises de nutrientes inorgânicos dissolvidos:



**APÊNDICE 8.**

Valores em ( $\mu\text{mol/g}$ ) de fósforo orgânico no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo orgânico (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		3,89	0,17	13,39	6,89	5,97
	P <sub>1</sub> (10-20)		4,08	5,94	12,93	6,41	4,61
	P <sub>1</sub> (20-30)		1,75	3,63	12,14	6,88	4,36
	P <sub>1</sub> (30-40)		3,52	3,54	12,71	6,80	2,36
	P <sub>1</sub> (40-50)		4,30	3,11	12,57	5,26	4,40
	P <sub>1</sub> (50-60)		4,15	2,48	13,25	4,57	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		5,49	-	13,66	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		2,75	1,90	8,99	2,22	1,70
	P <sub>2</sub> (10-20)		2,38	1,88	8,94	2,96	1,86
	P <sub>2</sub> (20-30)		2,39	1,45	8,36	2,86	1,61
	P <sub>2</sub> (30-40)		1,04	1,54	7,51	2,65	2,27
	P <sub>2</sub> (40-50)		0,77	1,08	5,25	3,20	2,37
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	0,59	5,88	2,02	2,02
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	3,22	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		2,18	2,69	8,87	8,09	3,67
	P <sub>3</sub> (10-20)		2,21	2,68	12,24	4,35	2,11
	P <sub>3</sub> (20-30)		0,59	2,07	6,79	4,54	2,33
	P <sub>3</sub> (30-40)		0,63	2,28	6,54	3,12	2,93
	P <sub>3</sub> (40-50)		0,42	1,64	6,90	2,98	3,65
	P <sub>3</sub> (50-60)		0,47	1,06	-	2,56	2,98
	P <sub>3</sub> (60-70)		0,36	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		0,56	1,92	10,81	2,74	2,20
	P <sub>4</sub> (10-20)		0,63	2,28	8,95	2,50	2,28
	P <sub>4</sub> (20-30)		0,68	1,49	7,50	3,77	2,06
	P <sub>4</sub> (30-40)		0,29	1,43	7,44	3,49	2,45
	P <sub>4</sub> (40-50)		0,48	1,07	6,71	3,35	2,31
	P <sub>4</sub> (50-60)		1,06	-	6,67	-	2,54
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	5,92	-	-

**APÊNDICE 9.**

Valores em ( $\mu\text{g/g}$ ) de fósforo orgânico no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo orgânico (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		120,47	5,23	415,14	213,57	185,10
	P <sub>1</sub> (10-20)		126,62	184,03	400,91	198,80	142,82
	P <sub>1</sub> (20-30)		54,37	112,52	376,19	213,36	135,11
	P <sub>1</sub> (30-40)		109,20	109,85	393,95	210,78	73,24
	P <sub>1</sub> (40-50)		133,31	96,46	389,67	163,04	136,29
	P <sub>1</sub> (50-60)		128,50	76,88	410,64	141,64	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		170,24	-	423,60	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		85,14	58,78	278,74	68,74	52,58
	P <sub>2</sub> (10-20)		73,90	58,14	277,05	91,76	57,61
	P <sub>2</sub> (20-30)		74,17	44,87	259,18	88,65	50,01
	P <sub>2</sub> (30-40)		32,15	47,87	232,95	82,12	70,35
	P <sub>2</sub> (40-50)		23,85	33,63	162,73	99,25	73,45
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	18,32	182,31	62,75	62,53
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	99,78	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		67,56	83,31	274,91	250,71	113,81
	P <sub>3</sub> (10-20)		68,63	83,10	379,50	135,00	65,31
	P <sub>3</sub> (20-30)		18,32	64,05	210,47	140,89	72,16
	P <sub>3</sub> (30-40)		19,39	70,68	202,86	96,57	90,79
	P <sub>3</sub> (40-50)		13,07	50,77	213,90	92,40	113,27
	P <sub>3</sub> (50-60)		14,70	32,79	-	79,44	92,40
	P <sub>3</sub> (60-70)		11,25	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		17,25	59,43	335,08	84,80	68,10
	P <sub>4</sub> (10-20)		19,39	70,68	277,37	77,52	70,77
	P <sub>4</sub> (20-30)		21,10	46,28	232,62	116,91	63,71
	P <sub>4</sub> (30-40)		9,01	44,35	230,49	108,13	75,91
	P <sub>4</sub> (40-50)		15,00	33,22	208,01	103,96	71,63
	P <sub>4</sub> (50-60)		32,88	-	206,62	-	78,80
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	183,38	-	-

**APÊNDICE 10.**

Valores em ( $\mu\text{mol/g}$ ) de fósforo inorgânico no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo inorgânico (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		5,62	3,90	4,82	5,87	5,95
	P <sub>1</sub> (10-20)		4,86	4,13	3,31	5,48	5,92
	P <sub>1</sub> (20-30)		4,74	4,76	3,67	5,03	5,48
	P <sub>1</sub> (30-40)		3,13	4,62	3,92	5,07	2,79
	P <sub>1</sub> (40-50)		5,11	4,50	3,85	4,88	5,07
	P <sub>1</sub> (50-60)		4,81	4,25	4,06	4,52	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		5,89	-	3,98	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		4,53	3,60	3,36	3,73	2,66
	P <sub>2</sub> (10-20)		3,53	3,40	2,67	3,02	2,01
	P <sub>2</sub> (20-30)		3,90	2,91	2,44	3,81	2,18
	P <sub>2</sub> (30-40)		1,85	2,38	1,59	3,62	2,62
	P <sub>2</sub> (40-50)		1,68	2,06	1,40	2,75	3,45
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	2,45	1,27	2,46	3,62
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	3,23	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		3,11	4,54	3,01	6,15	5,68
	P <sub>3</sub> (10-20)		3,06	3,16	3,63	4,60	4,03
	P <sub>3</sub> (20-30)		2,71	3,48	2,60	6,69	3,84
	P <sub>3</sub> (30-40)		2,96	3,37	1,98	3,92	3,86
	P <sub>3</sub> (40-50)		2,95	3,37	1,97	3,17	5,09
	P <sub>3</sub> (50-60)		2,62	3,21	-	3,26	4,71
	P <sub>3</sub> (60-70)		2,82	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		2,88	3,64	2,85	4,07	3,83
	P <sub>4</sub> (10-20)		2,40	2,27	2,29	4,21	3,64
	P <sub>4</sub> (20-30)		1,95	1,46	2,29	3,05	2,96
	P <sub>4</sub> (30-40)		1,77	2,29	1,56	2,78	3,47
	P <sub>4</sub> (40-50)		1,80	1,67	1,67	2,51	3,18
	P <sub>4</sub> (50-60)		1,67	-	1,61	-	4,04
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	1,66	-	-

**APÊNDICE 11.**

Valores em ( $\mu\text{g/g}$ ) de fósforo inorgânico no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo inorgânico (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		174,17	120,87	149,28	182,11	184,45
	P <sub>1</sub> (10-20)		150,52	128,15	102,68	169,90	183,38
	P <sub>1</sub> (20-30)		146,96	147,53	113,82	155,78	169,90
	P <sub>1</sub> (30-40)		96,92	143,14	121,61	157,05	86,61
	P <sub>1</sub> (40-50)		158,47	139,39	119,47	151,17	157,15
	P <sub>1</sub> (50-60)		149,10	131,90	125,95	140,03	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		182,56	-	123,47	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		140,54	111,56	104,01	115,63	82,57
	P <sub>2</sub> (10-20)		109,50	105,35	82,79	93,47	62,42
	P <sub>2</sub> (20-30)		121,00	90,15	75,55	117,98	67,67
	P <sub>2</sub> (30-40)		57,31	73,88	49,20	112,31	81,36
	P <sub>2</sub> (40-50)		52,22	63,92	43,36	85,12	106,84
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	75,91	39,40	76,23	112,19
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	100,21	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		96,38	140,78	93,19	190,56	176,22
	P <sub>3</sub> (10-20)		94,77	97,96	112,46	142,60	125,04
	P <sub>3</sub> (20-30)		84,07	107,92	80,51	207,36	119,15
	P <sub>3</sub> (30-40)		91,83	104,60	61,51	121,41	119,80
	P <sub>3</sub> (40-50)		91,30	104,39	60,97	98,39	157,81
	P <sub>3</sub> (50-60)		81,13	99,57	-	101,07	146,13
	P <sub>3</sub> (60-70)		87,55	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		89,42	112,95	88,32	126,22	118,62
	P <sub>4</sub> (10-20)		74,43	70,35	71,03	130,51	112,84
	P <sub>4</sub> (20-30)		60,52	45,30	71,03	94,54	91,74
	P <sub>4</sub> (30-40)		54,90	70,88	48,23	86,29	107,49
	P <sub>4</sub> (40-50)		55,70	51,83	51,82	77,84	98,61
	P <sub>4</sub> (50-60)		51,69	-	49,84	-	125,26
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	51,55	-	-

**APÊNDICE 12.**

Valores em ( $\mu\text{mol/g}$ ) de fósforo total no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo total (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		9,50	4,07	18,21	12,76	11,92
	P <sub>1</sub> (10-20)		8,94	10,07	16,24	11,89	10,52
	P <sub>1</sub> (20-30)		6,49	8,39	15,81	11,91	9,84
	P <sub>1</sub> (30-40)		6,65	8,16	16,63	11,87	5,16
	P <sub>1</sub> (40-50)		9,41	7,61	16,42	10,14	9,47
	P <sub>1</sub> (50-60)		8,95	6,73	17,31	9,09	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		11,38	-	17,65	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		7,28	5,49	12,35	5,95	4,36
	P <sub>2</sub> (10-20)		5,92	5,27	11,61	5,97	3,87
	P <sub>2</sub> (20-30)		6,30	4,36	10,80	6,67	3,80
	P <sub>2</sub> (30-40)		2,89	3,93	9,10	6,27	4,89
	P <sub>2</sub> (40-50)		2,45	3,15	6,65	5,95	5,82
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	3,04	7,15	4,48	5,64
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	6,45	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		5,29	7,23	11,87	14,23	9,36
	P <sub>3</sub> (10-20)		5,27	5,84	15,87	8,95	6,14
	P <sub>3</sub> (20-30)		3,30	5,55	9,39	11,23	6,17
	P <sub>3</sub> (30-40)		3,59	5,65	8,53	7,03	6,79
	P <sub>3</sub> (40-50)		3,37	5,01	8,87	6,15	8,74
	P <sub>3</sub> (50-60)		3,09	4,27	-	5,82	7,69
	P <sub>3</sub> (60-70)		3,19	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		3,44	5,56	13,66	6,81	6,02
	P <sub>4</sub> (10-20)		3,03	4,55	11,24	6,71	5,92
	P <sub>4</sub> (20-30)		2,63	2,95	9,80	6,82	5,01
	P <sub>4</sub> (30-40)		2,06	3,72	8,99	6,27	5,92
	P <sub>4</sub> (40-50)		2,28	2,74	8,38	5,86	5,49
	P <sub>4</sub> (50-60)		2,73	-	8,27	-	6,58
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	7,58	-	-

**APÊNDICE 13.**

Valores em ( $\mu\text{g/g}$ ) de fósforo total no sedimento do manguezal no estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar – MA.

		<b>Fósforo total (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>					
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 1</b>	P <sub>1</sub> (0-10)		294,64	126,10	564,42	395,68	369,55
	P <sub>1</sub> (10-20)		277,15	312,18	503,59	368,70	326,20
	P <sub>1</sub> (20-30)		201,33	260,05	490,01	369,13	305,00
	P <sub>1</sub> (30-40)		206,12	252,98	515,56	367,83	159,85
	P <sub>1</sub> (40-50)		291,78	235,85	509,14	314,21	293,44
	P <sub>1</sub> (50-60)		277,60	208,77	536,59	281,67	-
	P <sub>1</sub> (60-70)		352,80	-	547,07	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 2</b>	P <sub>2</sub> (0-10)		225,68	170,34	382,74	184,37	135,14
	P <sub>2</sub> (10-20)		183,40	163,49	359,84	185,22	120,03
	P <sub>2</sub> (20-30)		195,17	135,02	334,72	206,63	117,68
	P <sub>2</sub> (30-40)		89,46	121,74	282,15	194,43	151,70
	P <sub>2</sub> (40-50)		76,08	97,55	206,10	184,37	180,29
	P <sub>2</sub> (50-60)		-	94,23	221,71	138,98	174,72
	P <sub>2</sub> (60-70)		-	-	-	199,99	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 3</b>	P <sub>3</sub> (0-10)		163,94	224,09	368,10	441,27	290,03
	P <sub>3</sub> (10-20)		163,41	181,06	491,96	277,60	190,35
	P <sub>3</sub> (20-30)		102,39	171,96	290,98	348,25	191,31
	P <sub>3</sub> (30-40)		111,22	175,28	264,37	217,98	210,59
	P <sub>3</sub> (40-50)		104,37	155,16	274,87	190,79	271,08
	P <sub>3</sub> (50-60)		95,82	132,36	-	180,51	238,53
	P <sub>3</sub> (60-70)		98,80	-	-	-	-
		<b>Amostras</b>	<b>Camp. 1</b>	<b>Camp. 2</b>	<b>Camp. 3</b>	<b>Camp. 4</b>	<b>Camp. 5</b>
<b>Perfil 4</b>	P <sub>4</sub> (0-10)		106,67	172,38	423,40	211,02	186,72
	P <sub>4</sub> (10-20)		93,83	141,03	348,41	208,02	183,61
	P <sub>4</sub> (20-30)		81,62	91,57	303,66	211,45	155,45
	P <sub>4</sub> (30-40)		63,91	115,23	278,72	194,43	183,40
	P <sub>4</sub> (40-50)		70,70	85,04	259,83	181,80	170,24
	P <sub>4</sub> (50-60)		84,57	-	256,45	-	204,06
	P <sub>4</sub> (60-70)		-	-	234,93	-	-

**APÊNDICE 14.**

Percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) – 1ª Campanha.

1ª CAMPANHA		Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,52	0,377	0,24	0,017	21,972	2,35	0,196	0,13	0,009	21,090
(10-20)	15	3,69	0,308	0,19	0,014	22,658	2,56	0,213	0,14	0,010	21,333
(20-30)	25	3,80	0,317	0,19	0,014	23,333	2,26	0,188	0,12	0,009	21,972
(30-40)	35	3,80	0,317	0,19	0,014	23,333	2,52	0,210	0,11	0,008	26,727
(40-50)	45	3,63	0,303	0,18	0,013	23,528	2,35	0,196	0,10	0,007	27,417
(50-60)	55	3,85	0,321	0,20	0,014	22,458	-	-	-	-	-
(60-70)	65	4,63	0,386	0,24	0,017	22,507	-	-	-	-	-
		Estação 3 - Perfil 3				Estação 4 - Perfil 4					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	2,30	0,192	0,11	0,008	24,394	2,15	0,179	0,11	0,008	22,803
(10-20)	15	2,53	0,211	0,12	0,009	24,597	2,64	0,220	0,13	0,009	23,692
(20-30)	25	2,43	0,203	0,12	0,009	23,625	2,41	0,201	0,12	0,009	23,431
(30-40)	35	2,43	0,203	0,12	0,009	23,625	2,41	0,201	0,12	0,009	23,431
(40-50)	45	2,93	0,244	0,13	0,009	26,295	2,61	0,218	0,11	0,008	27,682
(50-60)	55	3,06	0,255	0,14	0,010	25,500	2,46	0,205	0,10	0,007	28,700
(60-70)	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**APÊNDICE 15.**

Percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) – 2ª Campanha.

2ª CAMPANHA											
Perfil	Profund. (cm)	Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
		C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	3,06	0,255	0,16	0,011	22,313	1,45	0,121	0,08	0,006	21,146
(10-20)	15	3,67	0,306	0,19	0,014	22,535	3,21	0,268	0,15	0,011	24,967
(20-30)	25	3,95	0,329	0,21	0,015	21,944	2,30	0,192	0,10	0,007	26,833
(30-40)	35	3,95	0,329	0,21	0,015	21,944	2,30	0,192	0,10	0,007	26,833
(40-50)	45	4,89	0,408	0,25	0,018	22,820	2,92	0,243	0,12	0,009	28,389
(50-60)	55	4,77	0,398	0,24	0,017	23,188	2,75	0,229	0,11	0,008	29,167
Estação 3 - Perfil 3											
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
		Estação 4 - Perfil 4									
(0-10)	5	2,64	0,220	0,11	0,008	28,000	2,18	0,182	0,11	0,008	23,121
(10-20)	15	2,66	0,222	0,11	0,008	28,212	2,34	0,195	0,10	0,007	27,300
(20-30)	25	2,30	0,192	0,10	0,007	26,833	2,46	0,205	0,10	0,007	28,700
(30-40)	35	2,30	0,192	0,10	0,007	26,833	1,92	0,160	0,08	0,006	28,000
(40-50)	45	2,18	0,182	0,09	0,006	28,259	1,96	0,163	0,08	0,006	28,583
(50-60)	55	1,77	0,148	0,07	0,005	29,500	-	-	-	-	-

**APÊNDICE 16.**

Percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) – 3ª Campanha.

3ª CAMPANHA		Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,67	0,389	0,24	0,017	22,701	1,70	0,142	0,09	0,006	22,037
(10-20)	15	4,56	0,380	0,23	0,016	23,130	1,61	0,134	0,08	0,006	23,479
(20-30)	25	3,57	0,298	0,19	0,014	21,921	2,32	0,193	0,11	0,008	24,606
(30-40)	35	4,16	0,347	0,22	0,016	22,061	2,32	0,193	0,11	0,008	24,606
(40-50)	45	3,77	0,314	0,20	0,014	21,992	1,95	0,163	0,08	0,006	28,438
(50-60)	55	3,58	0,298	0,18	0,013	23,204	2,65	0,221	0,11	0,008	28,106
(60-70)	65	4,29	0,358	0,22	0,016	22,750	-	-	-	-	-
3ª CAMPANHA		Estação 3 - Perfil 3				Estação 4 - Perfil 4					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	2,67	0,22	0,13	0,009	23,96	2,34	0,20	0,11	0,01	24,82
(10-20)	15	2,84	0,24	0,14	0,010	23,67	2,70	0,23	0,12	0,01	26,25
(20-30)	25	2,42	0,20	0,12	0,009	23,53	2,22	0,19	0,11	0,01	23,55
(30-40)	35	2,50	0,21	0,12	0,009	24,31	1,77	0,15	0,09	0,01	22,94
(40-50)	45	2,29	0,19	0,11	0,008	24,29	2,44	0,20	0,12	0,01	23,72
(50-60)	55	-	-	-	-	-	3,12	0,26	0,12	0,01	30,33
(60-70)	65	-	-	-	-	-	3,06	0,26	0,12	0,01	29,75

**APÊNDICE 17.**

Percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) – 4ª Campanha.

4ª CAMPANHA											
Perfil	Profund. (cm)	Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
		C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,27	0,36	0,23	0,016	21,66	2,13	0,18	0,11	0,008	22,59
(10-20)	15	5,21	0,43	0,27	0,019	22,51	2,41	0,20	0,12	0,009	23,43
(20-30)	25	4,64	0,39	0,23	0,016	23,54	2,68	0,22	0,14	0,010	22,33
(30-40)	35	4,64	0,39	0,23	0,016	23,54	1,71	0,14	0,09	0,006	22,17
(40-50)	45	4,95	0,41	0,24	0,017	24,06	2,46	0,21	0,13	0,009	22,08
(50-60)	55	4,80	0,40	0,24	0,017	23,33	2,52	0,21	0,12	0,009	24,50
(60-70)	65	-	-	-	-	-	2,37	0,20	0,11	0,008	25,14
Estação 3 - Perfil 3											
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
		Estação 4 - Perfil 4									
(0-10)	5	2,85	0,24	0,16	0,011	20,78	1,45	0,12	0,10	0,007	16,92
(10-20)	15	2,76	0,23	0,13	0,009	24,77	1,81	0,15	0,09	0,006	23,46
(20-30)	25	2,67	0,22	0,12	0,009	25,96	1,94	0,16	0,09	0,006	25,15
(30-40)	35	2,67	0,22	0,12	0,009	25,96	2,83	0,24	0,12	0,009	27,51
(40-50)	45	2,23	0,19	0,09	0,006	28,91	3,08	0,26	0,13	0,009	27,64
(50-60)	55	3,06	0,26	0,09	0,006	39,67	-	-	-	-	-
(60-70)	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**APÊNDICE 18.**

Percentuais de carbono orgânico total, nitrogênio total e razões molares C/N no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) – 5ª Campanha.

5ª CAMPANHA											
Perfil	Profund. (cm)	Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
		C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,25	0,35	0,22	0,016	22,54	2,99	0,25	0,11	0,008	31,71
(10-20)	15	4,51	0,38	0,37	0,026	14,22	2,70	0,23	0,11	0,008	28,64
(20-30)	25	4,03	0,34	0,46	0,033	10,22	1,98	0,17	0,10	0,007	23,10
(30-40)	35	3,81	0,32	0,31	0,022	14,34	1,98	0,17	0,10	0,007	23,10
(40-50)	45	3,95	0,33	0,20	0,014	23,04	2,08	0,17	0,10	0,007	24,27
(50-60)	55	-	-	-	-	-	1,75	0,15	0,09	0,006	22,69
Estação 3 - Perfil 3											
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	N (%)	N <sub>m</sub>	(C/N) <sub>m</sub>
		Estação 4 - Perfil 4									
(0-10)	5	2,25	0,19	0,10	0,007	26,25	2,12	0,18	0,10	0,007	24,73
(10-20)	15	2,33	0,19	0,11	0,008	24,71	2,51	0,21	0,11	0,008	26,62
(20-30)	25	2,15	0,18	0,11	0,008	22,80	2,66	0,22	0,12	0,009	25,86
(30-40)	35	2,15	0,18	0,11	0,008	22,80	2,66	0,22	0,12	0,009	25,86
(40-50)	45	2,56	0,21	0,13	0,009	22,97	2,51	0,21	0,12	0,009	24,40
(50-60)	55	2,70	0,23	0,14	0,010	22,50	2,17	0,18	0,11	0,008	23,02

**APÊNDICE 19.**

Percentuais de carbono orgânico total, fósforo total e razões molares C/P no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) – 1ª Campanha.

1ª CAMPANHA		Estação 1 - Perfil 1						Estação 2 - Perfil 2								
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,52	0,377	0,03	0,000968	389,22	2,35	0,196	0,022	0,00071	275,95	-	-	-	-	-
(10-20)	15	3,69	0,308	0,03	0,000968	317,75	2,56	0,213	0,018	0,00058	367,41	-	-	-	-	-
(20-30)	25	3,80	0,317	0,02	0,000645	490,83	2,26	0,188	0,019	0,00061	307,28	-	-	-	-	-
(30-40)	35	3,80	0,317	0,021	0,000677	467,46	2,52	0,210	0,009	0,00029	723,33	-	-	-	-	-
(40-50)	45	3,63	0,303	0,03	0,000968	312,58	2,35	0,196	0,007	0,00023	867,26	-	-	-	-	-
(50-60)	55	3,85	0,321	0,027	0,000871	368,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(60-70)	65	4,63	0,386	0,035	0,001129	341,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1ª CAMPANHA		Estação 3 - Perfil 3						Estação 4 - Perfil 4								
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	2,3	0,192	0,016	0,00052	371,35	2,15	0,179	0,011	0,00035	504,92	-	-	-	-	-
(10-20)	15	2,53	0,211	0,016	0,00052	408,49	2,64	0,220	0,008	0,00026	852,50	-	-	-	-	-
(20-30)	25	2,43	0,203	0,01	0,00032	627,75	2,41	0,201	0,008	0,00026	778,23	-	-	-	-	-
(30-40)	35	2,43	0,203	0,011	0,00035	570,68	2,41	0,201	0,006	0,00019	1037,64	-	-	-	-	-
(40-50)	45	2,93	0,244	0,009	0,00029	841,02	2,61	0,218	0,007	0,00023	963,21	-	-	-	-	-
(50-60)	55	3,06	0,255	0,009	0,00029	878,33	2,46	0,205	0,008	0,00026	794,38	-	-	-	-	-
(60-70)	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**APÊNDICE 20.**

Percentuais de carbono orgânico total, fósforo total e razões molares C/P no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiã – Paço do Lumiar (MA) – 2ª Campanha.

2ª CAMPANHA		Estação 1 - Perfil 1						Estação 2 - Perfil 2								
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	3,06	0,255	0,013	0,0004	608,08	1,45	0,12	0,017	0,00055	220,34	2,18	0,18	0,014	0,00045	402,26
(10-20)	15	3,67	0,306	0,031	0,0010	305,83	3,21	0,27	0,016	0,00052	518,28	2,34	0,20	0,014	0,00045	431,79
(20-30)	25	3,95	0,329	0,026	0,0008	392,47	2,30	0,19	0,013	0,00042	457,05	2,46	0,21	0,009	0,00029	706,11
(30-40)	35	3,95	0,329	0,025	0,0008	408,17	2,30	0,19	0,012	0,00039	495,14	1,92	0,16	0,011	0,00035	450,91
(40-50)	45	4,89	0,408	0,023	0,0007	549,24	2,92	0,24	0,009	0,00029	838,15	1,96	0,16	0,008	0,00026	632,92
(50-60)	55	4,77	0,398	0,021	0,0007	586,79	2,75	0,23	0,009	0,00029	789,35	-	-	-	-	-
		Estação 3 - Perfil 3						Estação 4 - Perfil 4								
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	2,64	0,22	0,022	0,00071	310,00	2,64	0,22	0,022	0,00071	310,00	2,64	0,22	0,022	0,00071	310,00
(10-20)	15	2,66	0,22	0,018	0,00058	381,76	2,66	0,22	0,018	0,00058	381,76	2,66	0,22	0,018	0,00058	381,76
(20-30)	25	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51
(30-40)	35	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51	2,30	0,19	0,017	0,00055	349,51
(40-50)	45	2,18	0,18	0,015	0,00048	375,44	2,18	0,18	0,015	0,00048	375,44	2,18	0,18	0,015	0,00048	375,44
(50-60)	55	1,77	0,15	0,013	0,00042	351,73	1,77	0,15	0,013	0,00042	351,73	1,77	0,15	0,013	0,00042	351,73

**APÊNDICE 21.**

Percentuais de carbono orgânico total, fósforo total e razões molares C/P no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaiá – Paço do Lumiar (MA) – 3ª Campanha.

3ª CAMPANHA		Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,67	0,39	0,057	0,00184	211,65	1,70	0,14	0,038	0,00123	115,57
(10-20)	15	4,56	0,38	0,050	0,00161	235,60	1,61	0,13	0,035	0,00113	118,83
(20-30)	25	3,57	0,30	0,049	0,00158	188,21	2,32	0,19	0,033	0,00106	181,62
(30-40)	35	4,16	0,35	0,052	0,00168	206,67	2,32	0,19	0,028	0,00090	214,05
(40-50)	45	3,77	0,31	0,051	0,00165	190,96	1,95	0,16	0,021	0,00068	239,88
(50-60)	55	3,58	0,30	0,054	0,00174	171,27	2,65	0,22	0,022	0,00071	311,17
(60-70)	65	4,29	0,36	0,055	0,00177	201,50	-	-	-	-	-
3ª CAMPANHA		Estação 3 - Perfil 3				Estação 4 - Perfil 4					
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	2,67	0,22	0,037	0,00119	186,42	2,34	0,20	0,042	0,00135	143,93
(10-20)	15	2,84	0,24	0,049	0,00158	149,73	2,70	0,23	0,035	0,00113	199,29
(20-30)	25	2,42	0,20	0,029	0,00094	215,57	2,22	0,19	0,030	0,00097	191,17
(30-40)	35	2,50	0,21	0,026	0,00084	248,40	1,77	0,15	0,028	0,00090	163,30
(40-50)	45	2,29	0,19	0,025	0,00081	236,63	2,44	0,20	0,026	0,00084	242,44
(50-60)	55	-	-	-	-	-	3,12	0,26	0,022	0,00071	366,36
(60-70)	65	-	-	-	-	-	3,06	0,26	0,023	0,00074	343,70

**APÊNDICE 23.**

Percentuais de carbono orgânico total, fósforo total e razões molares C/P no sedimento do manguezal do estuário do rio Paciência – Iguaíba – Paço do Lumiar (MA) – 5ª Campanha.

5ª CAMPANHA											
Perfil	Profund. (cm)	Estação 1 - Perfil 1				Estação 2 - Perfil 2					
		C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
(0-10)	5	4,25	0,35	0,037	0,00119	296,73	2,99	0,25	0,013	0,00042	594,17
(10-20)	15	4,51	0,38	0,033	0,00106	353,06	2,70	0,23	0,012	0,00039	581,25
(20-30)	25	4,03	0,34	0,031	0,00100	335,83	1,98	0,17	0,012	0,00039	426,25
(30-40)	35	3,81	0,32	0,016	0,00052	615,16	1,98	0,17	0,015	0,00048	341,00
(40-50)	45	3,95	0,33	0,029	0,00094	351,87	2,08	0,17	0,018	0,00058	298,52
(50-60)	55	-	-	-	-	-	1,75	0,15	0,017	0,00055	265,93
Estação 3 - Perfil 3											
Perfil	Profund. (cm)	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>	C (%)	C <sub>m</sub>	P (%)	P <sub>m</sub>	(C/P) <sub>m</sub>
		Estação 4 - Perfil 4									
(0-10)	5	2,25	0,19	0,028	0,00090	207,59	2,12	0,18	0,018	0,00058	304,26
(10-20)	15	2,33	0,19	0,019	0,00061	316,80	2,51	0,21	0,018	0,00058	360,23
(20-30)	25	2,15	0,18	0,019	0,00061	292,32	2,66	0,22	0,015	0,00048	458,11
(30-40)	35	2,15	0,18	0,021	0,00068	264,48	2,66	0,22	0,018	0,00058	381,76
(40-50)	45	2,56	0,21	0,027	0,00087	244,94	2,51	0,21	0,017	0,00055	381,42
(50-60)	55	2,70	0,23	0,024	0,00077	290,63	2,17	0,18	0,021	0,00068	266,94